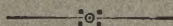


SUR LE DOSAGE TITANOMÉTRIQUE
DE L'ANTIMOINE
COMBINÉ AU BLEU DE MÉTHYLÈNE



THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION " PHARMACIE "

par

CLAUDE VEILLERETTE

Pharmacien

Ex-Préparateur de Toxicologie

*Diplômé de Biochimie Pharmaceutique et Technique
et d'Études Supérieures de Chimie Biologique*

né à NANCY le 8 Juillet 1931

Soutenue le *Juin 1957, devant la Commission d'Examen*

Président: M. le Doyen KAYSER

Juges { M. le Professeur BLOCH
 { Mlle BESSON, Maître de Conférences

SUR LE DOSAGE TITANOMÉTRIQUE DE L'ANTIMOINE COMBINÉ AU BLEU DE MÉTHYLÈNE

—:o:—

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION " PHARMACIE "

par

CLAUDE VEILLERETTE

Pharmacien

Ex-Préparateur de Toxicologie

*Diplômé de Biochimie Pharmaceutique et Technique
et d'Études Supérieures de Chimie Biologique*

né à NANCY le 8 Juillet 1931

Soutenue le *Juin 1957, devant la Commission d'Examen*



Président: M. le Doyen KAYSER

Juges { M. le Professeur BLOCH
 Mlle BESSON, Maître de Conférences

SUR LE DOSAGE TITANOMETRIQUE
DE L'ANTIMOINE
COMBINÉ AU BLEU DE MÉTHYLENE

THÈSE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

DOCTEUR DE NANCY
CLAUDE VEILLERETTE

Université de Nancy
Faculté des Sciences
Laboratoire de Chimie Analytique

Le 2 juillet 1957

Soutenue le 10 juin 1957 devant la Commission d'Examen



Président: M. le Docteur BLOCH
M. le Docteur BLOCH

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

DOYEN

Professeur : F. KAYSER

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE

P. RADUREAU

PERSONNEL ENSEIGNANT

PROFESSEURS

M.	MEUNIER A.	Pharmacie Galénique
Mlle	FRANCOIS M.Th.	Matière Médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J.G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences Naturelles
	BLOCH J.M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie Chimique
	BERNANOSE A.	Physique

MAITRE DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	BESSON S.	Pharmacodynamie
------	-----------	-----------------

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle	FRANCOIS M.Th.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Biochimie Technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J.G.	Parasitologie
	STEIMETZ E.	Mycologie-Minéralogie
	BLOCH J.M.	Chimie Minérale
	SOLEIL J.	Chimie Organique
	ROBLOT R. (Profes-	

seur à la Faculté de
Droit)

	MIRJOLET M.	Déontologie
		Chimie Analytique

CHEFS DE TRAVAUX

M.	ANZIANI P.	Chimie
Mme	LASSEUR A.	Microbiologie-Parasitologie
MM.	MIRJOLET M.	Sciences Pharmaceutiques
	BENE R. (Délégué)	Bactériologie et Parasitologie techniques
	PIERFITTE M.	
	(Délégué)	Chimie Biologique
	VILLOUTREIX (d°)	Micrographie
	GASCHARD J.C (d°)	Physique
	RENE (Chargé de T.P.)	Physique.

Doyen honoraire: M. RICHARD, Recteur de l'Académie de

Professeur Honoraire: M. CORDEBARD

Besançon

Maître de Conférences honoraires: Dr VERNIER.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A mes Parents et Grands Parents

A ma Femme

A mon Fils

A tous les Miens et à tous mes Amis.

A notre Président de Thèse,

Monsieur le Doyen KAYSER

Professeur de Chimie

A nos Juges:

Monsieur le Professeur BLOCH

Professeur de Toxicologie

Mademoiselle le Professeur BESSON

Maître de Conférences de Pharmacodynamie

A tous nos Maîtres de la Faculté
de Pharmacie de Nancy.

- T A B L E D E S M A T I E R E S -

	<u>Pages :</u>
<u>AVANT-PROPOS</u>	I
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>- P R E M I E R E P A R T I E -</u> =====	
ETUDE THEORIQUE DES REACTIFS ET DES METHODES DE DOSAGE DE L'ANTIMOINE	3
 <u>- C H A P I T R E I -</u> =====	
<u>REACTIFS ORGANIQUES DE L'ANTIMOINE</u>	3
 <u>- C H A P I T R E I I -</u> =====	
<u>DETERMINATION QUANTITATIVE DE L'ANTIMOINE</u>	4
1°) Méthodes classiques	4
a) Réduction de divers composés contenant de l'antimoine	4
b) Précipitation sous forme de S_3Sb_2	5
c) Oxydation de l'ion Sb^{3+}	5
2°) Microdosages photométriques de l'antimoine....	5
a) Emploi de complexes minéraux.....	5
b) Emploi de complexes organiques	6
3°) Etude spéciale des réactions obtenues entre l'antimoine et certains colorants.....	7
 <u>- D E U X I E M E P A R T I E -</u> =====	
DOSAGE TITANOMETRIQUE DU VERT MALACHITE, DU VIOLET HEXAMETHYLE, DU BLEU DE METHYLENE.	II
A) Dosage volumétrique de ces colorants par la solution de Titane trivalent.....	II
1°) Données bibliographiques	II
2°) Préparation de la solution titrée de Titane Ti^{3+}	13

3°) Conservation de la solution titrée à l'abri de la lumière et de l'air	14
4°) Mode opératoire général des dosages	19
5°) Etalonnage de la solution titaneuse	20
6°) Dosage des colorants du groupe du triphényl- méthane	21
a) Dosage du Vert malachite	21
1) Dosage du Vert malachite en présence de mélanges tampons autres que le tam- pon tartrique	22
2) Dosage du Vert malachite en présence du tampon: Tartrate acide - Tartrate neutre de sodium	23
3) Tentatives de dosage en présence d'in- dicateurs de fin de réaction	25
4) Essais effectués pour rendre la réac- tion plus rapide	26
5) Préparation d'une solution titaneuse en milieu tartrique	26
b) Dosage du Violet hexaméthylé	28
c) Dosage du Bleu de méthylène	28
1) Dosage volumétrique	28
2) Dosage potentiométrique	30

- T R O I S I E M E P A R T I E -

ETUDE DES COMPLEXES ANTIMOINE - COLORANT	34
APPLICATION AU SEMI-MICRO DOSAGE DE L'ANTIMOINE	34
1°) Conditions de précipitation de l'antimoine	35
a) Précipitation de l'antimoine par le Vert malachite	38
1) Influence de la quantité de colorant ajouté	38

2) Influence de la nature et de la quantité d'oxydant employé	38
3) Influence de la quantité d'acide chlorhydrique employé	40
4) Interpretation des résultats	41
b) Précipitation de l'antimoine par le Violet hexaméthylé	42
c) Précipitation de l'antimoine par le Bleu de méthylène	42
d) Mode opératoire définitif employé dans tous nos essais de précipitation de l'antimoine par le Bleu de méthylène	43
e) Résultats des essais effectués avec le Bleu de méthylène et les sels d'antimoine autres que l'émétique	44
1) Emploi de Cl_3Sb	44
2) Emploi de Cl_5Sb	44
2°) Le précipité (Antimoine-Bleu de méthylène) contient-il l'anion uni à l'antimoine?	45
a) Essais à partir de Cl_3Sb	46
b) Essais à partir de l'émétique	48
3°) Spécificité et sensibilité de la réaction au bleu de méthylène	50
a) Spécificité de la réaction dans les conditions opératoires employées	50
b) Sensibilité de la réaction	54
4°) Application au dosage volumétrique de l'antimoine, par décoloration du bleu de méthylène	55
a) L'antimoine contenu dans la solution hydroalcoolique peut-il intervenir dans le dosage?	56
1) Etude potentiométrique de mélanges antimoine - bleu de méthylène	56

2) Dissociation partielle du complexe (Antimoine-Bleu de méthylène) lorsque celui- ci est dissous dans l'alcool à 60°	58
3) Dosage volumétrique de la solution hydro- alcoolique contenant le complexe	59
b) Influence des lavages du complexe sur l'hydro- lyse de ce dernier.	61
c) Emploi de substances complexant le cation Sb ⁵⁺	63
1) Emploi du tartrate acide de sodium	63
2) Emploi du fluorure de potassium.....	64
3) Essais de dissolution du complexe dans une solution de fluorure de potassium	65
d) Mode opératoire du dosage indirect de l'anti- moine	67
e) Conclusions	72

- Q U A T R I È M E P A R T I E - =====

APPLICATION DE NOTRE METHODE AU DOSAGE DE L'ANTI- MOINE EN MILIEU COMPLEXE	74
A) Dosage de l'antimoine dans les alliages.....	74
1°) Attaque et dissolution de l'alliage.....	75
2°) Séparation de l'antimoine et de l'étain	77
a) Emploi du cupferron.....	77
b) Emploi du fer pulvérulent	80
1) Le cuivre	80
2) Le fer réduit	80
3) Redissolution du précipité métallique....	80
a) Dissolution en présence d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, et de sulfate acide de potassium.....	81

b) Dissolution en présence d'acide phosphorique	82
3°) Mode opératoire employé dans le dosage indirect de l'antimoine contenu dans les alliages (antimoine - étain).	82
B) Dosage de l'antimoine dans les milieux biologiques:	85
1°) Injection d'une solution d'émétique à des souris, et dosage après destruction de la matière organique	85
a) Dosage en l'absence d'autre substance toxique	85
b) Dosage en présence d'arsenic	88
2°) Dosage de l'antimoine dans l'urine après destruction sulfo-nitrique	89
a) Urine contenant de l'antimoine	89
b) Urine contenant antimoine et arsenic ..	89
C) Conclusion de la quatrième partie.....	90
a) Dans les alliages anti-frictions	90
b) Dans les milieux biologiques	91
- <u>CONCLUSIONS GÉNÉRALES</u> -.....	92
- <u>INDEX BIBLIOGRAPHIQUE</u> -.....	97

- AVANT PROPOS -
=====

Monsieur le Doyen KAYSER nous a fait beaucoup d'honneur, en acceptant de presider le Jury de cette thèse. Sensible à cette marque de considération, nous voulons remercier ce Maître de l'intérêt qu'il nous a porté, en toutes circonstances. Nous avons apprécié, au cours de notre scolarité, la valeur d'un enseignement qui nous a permis d'obtenir le Certificat supérieur de Chimie Biologique, dont Il partage la charge avec Mademoiselle le Professeur BESSON et Monsieur le Professeur BERNANOSE, auxquels nous exprimons toute notre gratitude.

Monsieur le Doyen KAYSER nous a fourni les conseils les plus judicieux au cours de notre travail de thèse. Nous le prions de trouver ici exprimée notre profonde reconnaissance.

C'est à Monsieur le Professeur BLOCH, que nous devons la plus grande partie de notre thèse, au service de laquelle il a voulu mettre toute sa science et toute sa passion.

Ses conseils nous furent dispensés, chaque jour, avec la complaisance infinie que chacun lui connaît et sa compétence en matière d'Analyse Chimique fut pour nous un atout précieux en maintes occasions.

Nous savons combien ce Maître a été dévoué à notre cause, suivant toutes nos études avec le même souci qu'il eût toujours de nous renseigner et de nous aider. Aussi, nous portons à Monsieur le Professeur BLOCH les sentiments d'une infinie

reconnaissance, en témoignage de sa très grande sollicitude.

Mademoiselle BESSON, Professeur à la Faculté, a su nous conseiller utilement au cours de nos années de scolarité comme au cours de nos recherches, et nous sommes heureux de la compter comme membre de ce Jury. Il nous est agréable d'avoir comme Juge de notre travail un Maître particulièrement intéressé au problème de l'Antimoine; la thèse préparée dans son laboratoire par Monsieur BRIGNON nous en donne la preuve.

Nous remercions Mademoiselle BESSON de nous avoir fourni des animaux d'expérimentation lors de nos travaux et nous la prions d'agréer ici notre vive reconnaissance et l'expression de nos sentiments les plus respectueux.

Notre gratitude va également à tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie de Nancy, Professeurs, Chefs de Travaux Pratiques et Assistants, qui ont su développer en nous l'amour de la Pharmacie et de la Recherche Scientifique.

- INTRODUCTION -
=====

Aux réactions classiques de la Chimie Analytique, viennent s'ajouter, depuis un quart de siècle, des techniques de plus en plus nombreuses qui cherchent, sans toujours pouvoir y réussir, à allier spécificité et sensibilité. Ces techniques, d'un usage courant aujourd'hui, comprennent principalement la polarographie, la potentiométrie, la spectrophotométrie.

Les réactifs eux-mêmes ont été profondément renouvelés par l'apport de substances organiques souvent très complexes qui se combinent avec de nombreux ions minéraux; ces réactifs présentent l'avantage de donner des réactions très sensibles et permettent de travailler sur des quantités minimes de substance. La possibilité de réactions "à la touche" ou "à la goutte", connues sous le nom de stilliréactions (DELABY et GAUTIER(13)) est largement mise à profit, notamment en Bromatologie et en Toxicologie.

En revanche, ces réactions très sensibles, sont la plupart du temps peu spécifiques; de plus, on connaît très mal les composés colorés qui se forment: il s'en suit qu'il est parfois difficile de prévoir et par suite d'éviter les phénomènes parasites qui interfèrent dans de telles réactions, surtout lorsqu'on cherche à les rendre quantitatives en vue d'un dosage de l'ion minéral engagé dans la combinaison organo-métallique.

Il nous a semblé qu'il en était ainsi lorsqu'on cherchait à doser l'antimoine, en employant certains réactifs organiques tels que la Rhodamine B. C'est pourquoi nous avons cherché à utiliser un colorant organique se dosant facilement par volumétrie, qui soit aussi spécifique que possible de l'antimoine, dans des conditions déterminées, et qui donne, en présence d'antimoine, un complexe facile à analyser. De cette façon, nous espérons pouvoir doser indirectement ce cation, une fois isolé sous forme d'un complexe insoluble.

Après avoir étudié différents colorants susceptibles de réagir avec l'antimoine, nous avons finalement choisi le bleu de méthylène. Celui-ci peut être dosé par titanométrie, ce qui rend possible un dosage indirect de l'antimoine.

Nous allons résumer, tout d'abord, nos connaissances relatives aux réactifs de l'antimoine, puis à sa détermination quantitative.

Dans une deuxième partie, nous étudierons la méthode titanométrique de dosage des colorants.

Dans la troisième partie de cette thèse, nous exposerons nos résultats relatifs au dosage de l'antimoine par réduction du colorant combiné à ce cation.

Enfin, dans une quatrième partie, nous appliquerons cette méthode de dosage à la détermination de l'antimoine dans les alliages, ainsi que dans des milieux biologiques.

- PREMIERE PARTIE -

=====

ETUDE THEORIQUE DES REACTIFS ET DES METHODES DE
DOSAGE DE L'ANTIMOINE

I.- Réactifs organiques de l'antimoine:

De très nombreuses substances ont été proposées par les auteurs pour caractériser cet élément.

En 1927, EEGRIVE (in thèse LIEVIN) (16) étudie l'action de Cl_5Sb sur le bleu Capri, le bleu coton, le bleu de Nil B, et surtout le bleu de méthylène. D'après cet auteur, ces colorants donnent des réactions peu sensibles. Au contraire, la pyronine G, l'acridine rouge B, et surtout la rhodamine B, fournissent des réactions particulièrement nettes. L'étude de ce dernier colorant, du groupe des phtaleines, est reprise ensuite par TOUGARINOFF (57) et FEIGL (21). Ce réactif est maintenant entré dans la pratique courante des essais "à la touche". Plus récemment, les réactions obtenues en faisant agir sur l'antimoine, le vert malachite, le violet hexaméthylé, le bleu de méthylène et de nombreux composés azoïques ont été étudiées par BEVILLARD (1 et 2). L'antimoine réagit également avec certains corps flavoniques (NEU et HAGEDORN (45).

D'autre part, l'antimoine forme, en présence d'iodure de potassium, un précipité d'iodostibinate de nombreuses

bases organiques: hexaméthylène-tétramine (VIVARIO)(6I), quinine, atropine et de nombreux alcaloïdes (CAILLE et VIEL) (8),(BRIGNON)(6), antipyrine (DUQUENCIS)(15), pyridine, pipérazine, triéthylamine (TROST)(59), iodure de tétraméthylammonium (39), iodure de triphénylméthylarsonium (FIGGIS) (22).

Enfin, des composés à fonction phénol sont également employés pour rechercher l'antimoine: le pyrogallol, et surtout la méthyl-9-trihydroxy 2-3-7-fluorone-6- qui fournit un précipité rouge en présence de traces d'antimoine.

On voit donc que la recherche de l'antimoine par les réactifs organiques est un problème qui a suscité de nombreux travaux. Par contre, quelques-uns seulement de ces réactifs ont, jusqu'à présent, permis le dosage de l'antimoine.

II.- Détermination quantitative de l'antimoine:

I) Rappelons que les méthodes classiques de dosage de l'antimoine peuvent être classées en trois catégories:

a) Réduction de divers composés contenant de l'antimoine, de façon à transformer ce dernier:

- en SbH_3 , puis en un anneau d'antimoine métalloïdique, dans l'appareil de Marsh.

- en antimoine métalloïdique, précipité par électrolyse ou grâce au réactif de FAUCHON et VIGNOLI (20).

- en ion Sb^{3+} , à partir de l'ion Sb^{5+} . Ce dernier est éventuellement obtenu par oxydation extemporanée de compo-

sés antimonieux. On réalise alors une réduction quantitative grâce à la solution titrée de sulfate chromeux (LINGANE et AUERBACH) (40), (BRINTZINGER et RODIS)(7).

b) Précipitation sous forme de S_3Sb_2 (GIBBONS) (24),

c) Oxydation de l'ion Sb^{3+} grâce à la solution titrée d'iode (JOHNSON et NEWMAN) (34) ou à l'hypobromite (ERDEY) (17) au permanganate en milieu alcalin (ISSA) (30), au bichromate, aux sels cériques (CHARLOT)(9) et (HAMELIN) (27), ou à l'iodate.

Si l'on excepte la transformation de l'antimoine en SbH_3 , qui permet un micro-dosage, les autres méthodes sont assez peu sensibles et permettent de déterminer au minimum des quantités d'antimoine voisines de 3 à 5 mg.

C'est pourquoi, différents auteurs ont cherché à mettre au point des techniques basées sur la photométrie de divers composés colorés contenant l'antimoine à doser.

2) Microdosages photométriques de l'antimoine:

a) Emploi de complexes minéraux:

Les acides iodhydrique et bromhydrique réagissent sur l'antimoine (CHARLOT)(9): l'iodure de potassium en milieu sulfurique 4^n donne avec l'antimoine le complexe $HSbI_4$, soluble dans le benzène; la coloration obtenue peut être appréciée au photocolorimètre, en employant une longueur d'onde de 425 m μ . Il est à noter que de nombreux composés interfèrent dans cette réaction: les oxydants, même l'oxygène de l'air peuvent provoquer un dégagement d'iode qui gêne l'appréciation de la coloration due à l'antimoine.

L'arsenic, l'étain, le molybdène, gênent également le dosage; le sélénium et le fer le rendent impossible (LEONTOVITCH)(38). Dans des conditions voisines, l'acide bromhydrique réagit sur l'ion Sb^{5+} , le sel complexe qui se forme est coloré en jaune et la colorimétrie permet la détermination de quantités d'antimoine comprises entre 2 et 500 μg (NIELSH et BOLTZ) (47-48). Même en faibles quantités, ClH , SO_4H_2 , PO_4H_3 , interfèrent sérieusement.

b) Emploi de complexes organiques:

Les complexes organiques de l'antimoine, étudiés en vue du dosage photométrique de cet élément, sont les suivants:

- Iodure double d'antimoine et de triphénylméthylarsonium (SbI_4)(Ph_3MeAs), $2H_2O$ (FIGGIS)(22).
- Iodostibinate d'alcaloïdes (I_3Sb)(Alcaloïde, IH) (BRIGNON) (6).
- Complexes formés en présence de Rhodamine B, ou de Violet hexaméthylé; les compositions de ces deux derniers complexes sont très mal connues. C'est pourquoi nous avons cherché à étudier plus spécialement les réactions de l'antimoine et de certains colorants. BEVILLARD (2), en 1954, avait étudié, du point de vue qualitatif, les colorations fournies par l'antimoine et quelques colorants possédant une fonction amine substituée ou non.

Nous allons maintenant, après avoir passé en revue la plupart des méthodes de dosage de l'antimoine, décrire de

façon plus détaillée les réactions obtenues avec quelques colorants.

3) Etude spéciale des réactions obtenues entre l'antimoine et certains colorants:

C'est le cation pentacoordiné Sb^{5+} qui réagit avec la Rhodamine B, le Vert malachite, le Vert brillant, le Violet hexaméthylé, le Bleu de méthylène, le Brun Bismarck, le Violet d'Hoffman (WEHLER) (63), en donnant des précipités diversement colorés. BEVILLARD suppose que le précipité correspond à un complexe d'oxydation dû à l'action de Sb^{5+} sur la fonction amine du réactif.

Ces réactions signalées depuis 1927, comme nous l'avons dit page I, étaient restés sans application, si l'on excepte la réaction fournie par la Rhodamine B.

Nous allons résumer la technique permettant le dosage colorimétrique de l'antimoine grâce à la Rhodamine B. Le procédé de recherche comprend:

a) L'oxydation extemporanée de l'antimoine contenu dans la prise d'essai sous forme de cation Sb^{3+} , en milieu chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique. Cette oxydation est réalisée grâce à l'ion cérique ou grâce au nitrite de sodium.

b) L'élimination de l'excès d'oxydant, grâce à une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine ou d'urée.

c) La solution ainsi préparée, contenant l'antimoine pentacoordiné, est versée dans la solution aqueuse de Rhodamine B, en milieu chlorhydrique ou phosphorique. Il apparaît rapide-

ment une coloration violacée et parfois un précipité mauve.

d) Le complexe (Antimoine-Rhodamine B) peut être dissous dans le benzène (CHARLOT - ONISHI et SANDELL (9-49) ou dans l'éther isopropylique (WARD et LAKIN)(62). L'intensité de la coloration violette obtenue est appréciée au photocolorimètre avec une longueur d'onde de 545 à 560 m μ .

Cette réaction permet de doser 100 μ g d'antimoine contenus dans 1000 cm³ avec une précision de 10 à 20 pour 100.

Les causes d'erreur sont malheureusement nombreuses: les ions Fe³⁺ (CHARLOT), As³⁺, Tl⁺ (WARD et LAKIN)(62) gênent beaucoup. Il semble que l'excès de colorant non combiné à l'antimoine intervienne et qu'il soit nécessaire de le détruire. Les ions sulfuriques modifient la coloration qui est également sous la dépendance de la concentration en ClH (SANDELL)(54); enfin les oxydants, tels que l'acide nitrique ou le brome, peuvent détruire le colorant; en définitive, cette méthode serait très peu précise, d'après le Professeur CHARLOT.

Indépendamment de la Rhodamine B, le Violet hexaméthylé a été employé par GOTO et KAKITA (25-26) pour doser colorimétriquement l'antimoine. La réaction se rapproche de celle que nous venons de décrire à propos de la Rhodamine B. Elle serait également très sensible et permettrait de doser 0,1 μ g par cm³ de solution. Le liquide employé pour extraire le précipité obtenu, est, cette fois, l'acétate d'ammonium. On peut cependant employer également le benzène,

le toluène ou le xylène. JEAN (31) a repris cette méthode de dosage qui semble plus précise que celle basée sur la réaction à la Rhodamine B. Cet auteur dose ainsi l'antimoine dans les bronzes; en effet, l'ion cuivrique gêne peu le dosage. JEAN et GOTO ne sont d'ailleurs pas d'accord sur les ions qui interfèrent dans le dosage. Il semble, de toute façon, que la coloration de la solution obtenue en dissolvant le complexe (Antimoine-Violet de méthyle) évolue avec le temps, et sous l'influence de la lumière.(ISHUTCHENKO)(29)

Ces résultats sont certainement intéressants, mais il nous semble que la mise en pratique de ces techniques est délicate. Les causes d'erreur sont nombreuses. On doit noter, de plus, que la composition des complexes (Antimoine-Colorant) n'est connue dans aucun cas.

C'est pourquoi nous avons cherché à étudier de plus près ces réactions dans l'espoir:

- de trouver une relation stoechiométrique entre l'antimoine entraîné dans le précipité et le colorant qui lui est uni.

- de doser alors volumétriquement le colorant.

Il nous a semblé, en effet, qu'une méthode volumétrique de dosage des colorants serait moins sujette à erreur que la méthode photométrique décrite par les auteurs. Dans ce dernier cas, en effet, le dosage est effectué sur une liqueur obtenue en dissolvant un précipité coloré dans un liquide organique.

Il faut opérer à pH exactement défini, car les variations de pH entraînent une modification de la coloration; or, il est difficile de travailler à pH absolument constant.

Il nous fallait donc trouver une méthode volumétrique applicable au dosage des colorants. Nous avons mis à profit la titanométrie pour doser trois colorants qui précipitent en présence d'antimoine:

le Vert malachite, le Violet de méthyle, le Bleu de méthylène. Ce dernier, en effet, est connu pour être facilement décoloré par la solution titrée de Titane trivalent (GENEVOIS)(23). Encore fallait-il qu'il précipitât quantitativement l'antimoine.

C'est ce que nous avons cherché à déterminer.

Nous allons maintenant étudier, dans la deuxième partie de cette thèse, les conditions du dosage titanométrique des trois colorants énoncés ci-dessus.

-DEUXIEME PARTIE -

=====

DOSAGE TITANOMETRIQUE DU VERT MALACHITE, DU VIOLET
HEXAMETHYLE, DU BLEU DE METHYLENE.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Dosage volumétrique de ces colorants par la solution
de Titane trivalent.

I) Données bibliographiques:

GENEVOIS a étudié en détail l'action de l'ion Ti^{3+} sur les colorants susceptibles de donner facilement une leuco-base. L'ion Ti^{3+} correspond à un potentiel normal d'oxydo-réduction égal à 0,0 Volt en milieu sulfurique normal. Ce potentiel est égal à 0,12 volts en milieu sulfurique 4n (in CHARLOT). L'ion Ti^{3+} réduit de nombreux colorants: Thiazines, oxazines, colorants azoïques (PASZTHORY)(53), colorants du groupe du triphénylméthane (GENEVOIS)(23).

La réaction peut s'écrire, avec le bleu de méthylène, par exemple:

$-(\text{Bleu de méthylène}) + 2H^+ + 2 Ti^{3+} \longrightarrow (\text{Bleu de méthylène} - H_2) + 2 Ti^{4+}$
ou avec un colorant azoïque:

$- R-N-N-R' + 4 Ti^{3+} + 4 H^+ \longrightarrow R NH_2 + R' NH_2 + 4 Ti^{4+}$

La méthode de dosage du colorant semble très simple, la décoloration de la prise d'essai indiquant la fin du dosage. Malheureusement, la solution titaneuse n'est pas stable et s'oxyde à l'air.. De plus, l'ion Ti^{3+} n'existe qu'en

milieu acide, et précipite dès pH3 sous forme d'hydroxyde.

D'après certains auteurs, (KNECHT et HIBBERT)(35-36), (EVENSON et Mac CUTCHEN)(18)(EVENSON et NAGEL)(19), il semble que le dosage des colorants du groupe du triphénylméthane, soit peu précis; même en tamponnant la solution à doser avec des substances telles que le citrate de sodium, le tartrate de sodium ou le sel de Seignette, l'erreur atteindrait en moyenne 10 pour 100. Au contraire, le dosage du bleu de méthylène, ou des colorants azoïques apparaît plus précis.

Notons à ce sujet, que des travaux récents (PARSONS et SEAMAN)(50), (MALLMSTADT et ROBERTS)(43), sont basés sur l'emploi de la coulométrie pour doser ces différents colorants:

L'ion Ti^{3+} est obtenu extemporanément par réduction électrolytique d'une solution de Cl_4Ti , avec une cathode de mercure et une anode de zinc. On fait passer le courant jusqu'à décoloration complète du colorant mis en expérience. La mesure de la quantité d'électricité mise en oeuvre pour obtenir ce résultat, permet de déterminer la quantité d'ion titaneux qui a été nécessaire pour réduire le colorant. Il faut parfois procéder à un dosage par retour, en oxydant l'excès d'ion Ti^{3+} qui se forme souvent, grâce à une solution d'amarante 0,025n.

Cette méthode donnerait de meilleurs résultats que le procédé volumétrique décrit plus haut, et comporterait tout au plus une erreur de 0,2 pour 100. Il faut remarquer que

cette méthode nécessite un appareillage spécial. De plus, les sels commerciaux de titane tétravalent ne sont pas toujours très purs et contiennent des sels de vanadium à divers degrés d'oxydation qui sont susceptibles de réagir sur le leucodérivé formé dans la réaction de réduction, et faussent ainsi le dosage (MALINSTAD)(43).

C'est pourquoi nous avons préféré employer la méthode volumétrique directe, qui utilise la solution titrée de titane trivalent, puis nous avons tenté de doser par potentiométrie les colorants envisagés.

2) Préparation de la solution titrée de Titane trivalent:

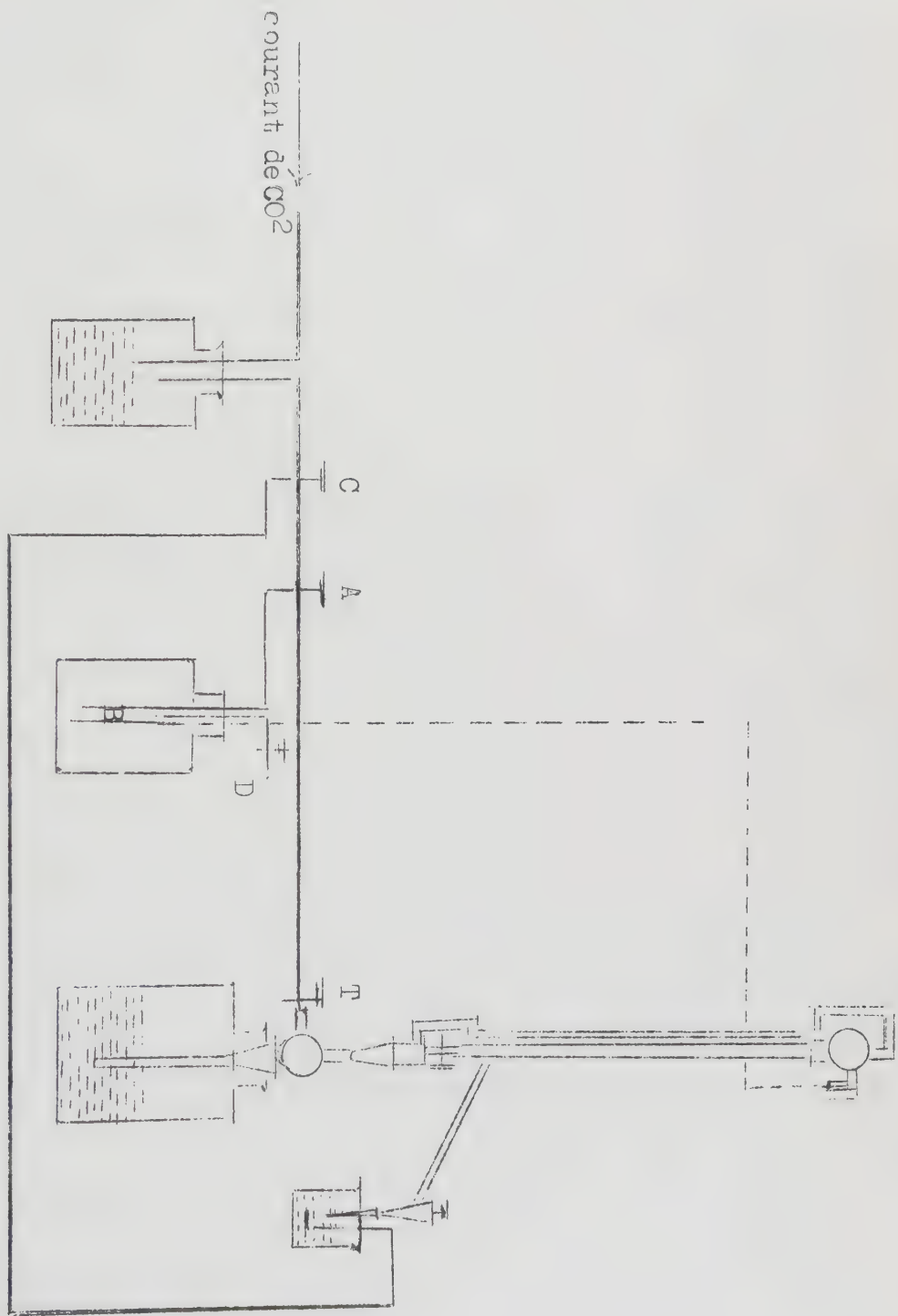
Nous partons, d'après CHARLOT, de la solution commerciale de trichlorure de titane Prolabo, dont la densité est égale à 1,15 qui titre 15 pour cent et qui contient, en plus, 15 pour cent d'acide chlorhydrique. Cette solution est conservée en ampoules scellées. Chaque ampoule contenant 35g de solution, est versée dans un matras jaugé de 2000 cm³ préalablement rincé avec un peu d'eau distillée fraîchement bouillie, refroidie et saturée de CO₂. Nous avons tout d'abord mesuré dans le matras 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à 30 pour 100, et 500 cm³ d'eau distillée privée d'oxygène. La solution est ensuite amenée au trait de jauge avec de l'eau distillée bouillie, et la liqueur titaneuse ainsi obtenue a un titre voisin de 0,04n en ions Ti³⁺.

3) Conservation de la solution titrée à l'abri de la lumière et de l'air:

Cette conservation nécessite des précautions très importantes, et il nous a semblé utile de lui réserver un paragraphe sur lequel nous attirons l'attention d'un expérimentateur éventuel.

Nous plaçons la solution dans une burette automatique dont la tige graduée permet de verser au maximum 5 cm³ de liqueur et d'apprécier le 1/50 de cm³. Cette burette comporte un réservoir de 2 litres et un dispositif de zéro automatique. Pour éviter l'action de la lumière qui, d'après CHARLOT est préjudiciable à la bonne conservation des solutions titanées, nous recouvrons le réservoir d'une couche de vernis noir. Le dispositif indiqué ci-dessous (figure n° I) permet, de plus, de conserver la solution en l'absence d'air et en présence de gaz carbonique.

C'est le gaz carbonique, introduit par la tubulure T, qui fait remonter la solution titrée dans le tube gradué de la burette. Le ballon B empêche en grande partie les rentrées d'air par le haut de la burette, car il est rempli de CO₂ chaque jour. Le robinet D permet de ramener à pression atmosphérique. Le robinet à deux voies C permet de diriger le CO₂ soit vers la burette, soit vers le bécher contenant la prise d'essai. Le flacon laveur contient simplement de l'eau distillée bouillie: nous avons pensé que CO₂ du commerce, livré liquéfié dans des bouteilles d'acier, contenait de petites quantités d'oxygène; aussi avons-nous fait



barbotter, dans nos premiers essais, le gaz carbonique dans des solutions alcalines de pyrogallol, ou d'hydrosulfite de sodium, afin de fixer cet oxygène. Mais ces solutions sont très peu stables; il faut les renouveler souvent, et la solution d'hydrosulfite donne parfois naissance à des composés sulfhydriques qui ont une action au moins aussi défavorable que celle de l'oxygène, sur l'exactitude des résultats et qui entraînent des erreurs par défaut pouvant aller jusqu'à 40 pour 100.

C'est pourquoi nous avons essayé de supprimer ces liquides; en effet, une solution de leucobase de bleu de méthylène, préconisée par GENEVOIS (23) pour détecter les traces d'oxygène dans le gaz inerte employé en titanométrie, ne se colore pas au bout de plusieurs jours de contact avec CO₂. Aussi, plaçons-nous simplement de l'eau distillée fraîchement bouillie dans le flacon laveur.

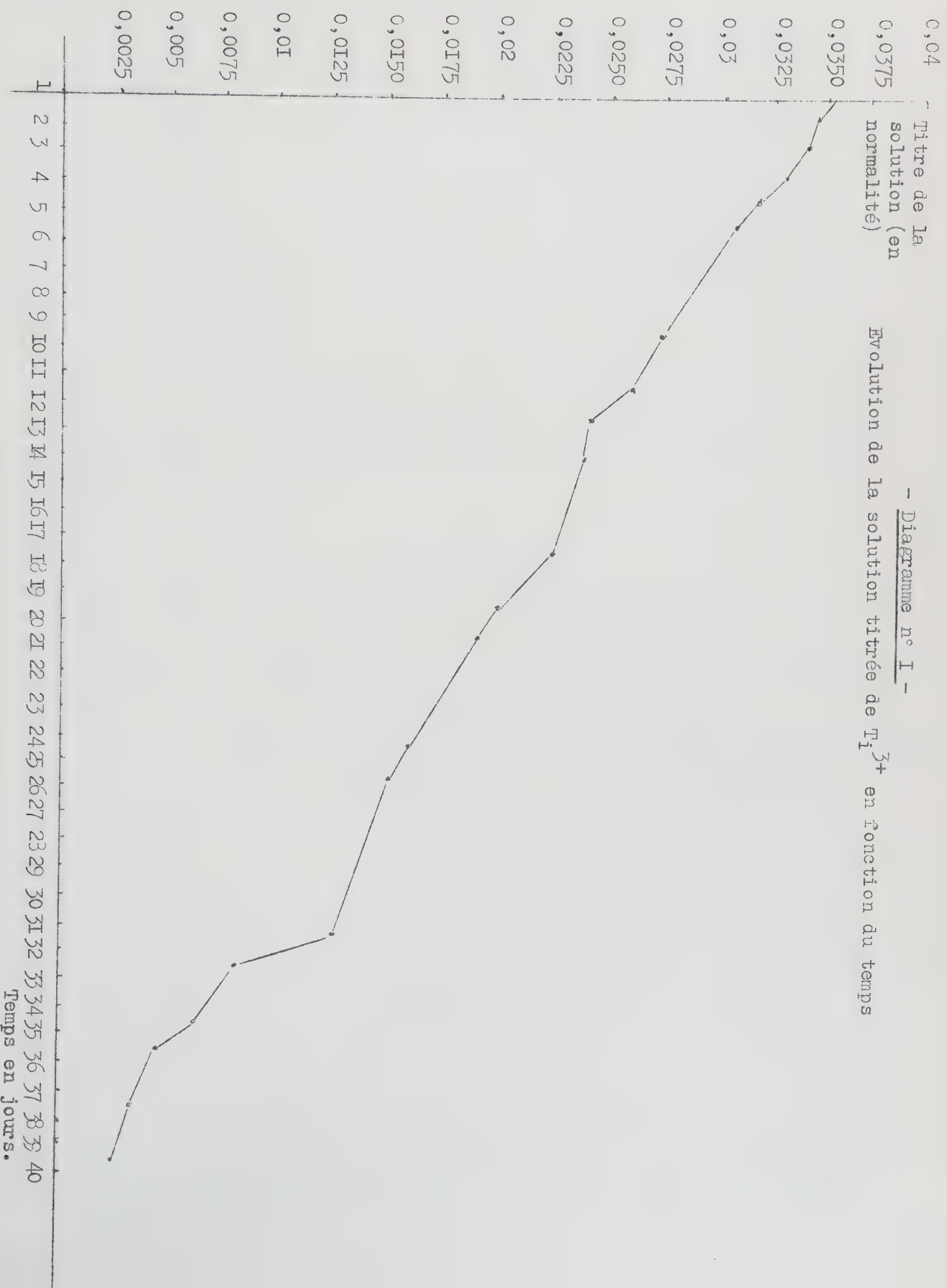
Le dispositif ainsi mis au point est en définitive très facile à réaliser et permet une bonne conservation de la solution titrée, comme le montrent les chiffres ci-dessous (Tableaux n° 1 et 2) et (diagramme n° I.)

./..

- TABLEAU N° I -

Evolution de la solution titrée de Ti^{3+} en fonction du temps.

<u>Temps</u>		<u>Titre, exprimé par le nombre de cm^3 de solution</u> <u>titaneuse nécessaires pour réduire 5 cm^3 de</u> <u>solution Fe^{3+} C_2O_4In.</u>
Jour	1	1,40
Jour	2	1,44
Jour	3	1,46
Jour	4	1,50
Jour	5	1,56
Jour	6	1,62
Jour	10	1,80
Jour	12	1,90
Jour	13	2,06
Jour	15	2,08
Jour	18	2,20
Jour	20	2,52
Jour	25	3,12
Jour	26	3,30
Jour	32	4,00
Jour	33	6,10
Jour	35	8,00
Jour	36	II
Jour	38	15,60
Jour	40	supérieur à 20



On voit donc que la solution baisse de titre lentement et régulièrement pendant 20 jours environ, puis perd de plus en plus son pouvoir réducteur ensuite.

Nous avons essayé d'augmenter la stabilité de la solution titaneuse en faisant naître de l'hydrogène au sein même de la solution réductrice: nous y introduisons du zinc pur en grenaille; au contact de l'acide chlorhydrique, il y a dégagement d'hydrogène, très régulièrement. Nous espérons ainsi pouvoir réduire les ions Ti^{4+} formés par action lente de l'air sur Ti^{3+} . Effectivement le titre de la solution reste stable plus longtemps, comme nous l'indiquent les chiffres suivants:

- TABLEAU N° 2 -

Evolution de la solution de Ti^{3+} en fonction du temps.

<u>Temps</u>	<u>Titre (nombre de cm^3 nécessaires pour réduire $5 cm^3$ de solution ferrique 0,0In)</u>	
	<u>en l'absence d'hydrogène naissant</u>	<u>en présence d'hydrogène naissant</u>
Jour 1	1,88	1,88
Jour 2	1,90	1,88
Jour 3	2,06	1,90
Jour 5	2,20	2,04
Jour 6	2,96	2,16
Jour 7	3	2,20

Mais la stabilité de la solution nous apparaît insuffisante pour justifier une telle méthode, car la présence de petites quantités d'hydrogène dans la burette est gênante.

En résumé, la conservation de titane trivalent en solution, même en l'absence d'hydrogène naissant, nous semble acceptable. Une telle solution évolue lentement avec le temps, et n'est plus utilisable au bout de 25 à 30 jours. Il est nécessaire de la vérifier, après chaque série de dosages, à l'aide de la solution ferrique, comme il sera indiqué page 20.

4) Mode opératoire général des dosages:

Pour effectuer les dosages, la prise d'essai de colorant est additionnée de 20 cm³ d'eau distillée, refroidie et saturée en CO₂. La solution titaneuse est introduite au sein même du colorant, la pointe de la burette plongeant de quelques mm dans la solution à doser. Nous partons généralement d'une solution de colorant à 1 pour 1000 et effectuons la décoloration de 5 cm³ de cette solution.

Nous faisons arriver du gaz carbonique au fond du béccher grâce à un tube coudé, muni à son extrémité d'une petite plaque en verre fritté de porosité G₂ afin de bien disperser les bulles de gaz et de former un écran inerte protégeant les ions Ti³⁺ de l'action oxydante de l'air. On doit insister une fois de plus, sur la nécessité de chasser soigneusement toute trace d'oxygène dissous dans l'eau: l'eau distillée employée pour les dilutions et les diverses opérations de rinçage doit être fraîchement bouillie. Une eau bouillie, conservée pendant 24 heures avant son utilisation, même en flacons entièrement remplis et soigneusement bouchés,

peut causer une erreur atteignant 70 pour 100. Au bout de 48 heures de conservation, l'erreur atteint 250 pour 100.

5) Étalonnage de la solution titaneuse.

Cette opération s'effectue en employant une solution étalon ferrique.

Nous partons du sulfate double de fer divalent et d'ammonium ou sel de Mohr, que nous oxydons extemporanément par MnO_4K :

10 cm^3 de solution de sel de Mohr 0,1N sont additionnés de 5 cm^3 d'acide sulfurique au 1/5 et dosés par MnO_4K 0,1N jusqu'à très légère teinte rose. Le mélange ainsi obtenu contenant de l'alun ferrique est versé dans un matras jaugé de 100 cm^3 , additionné d'eau distillée bouillie et refroidie jusqu'au trait de jauge. Nous obtenons ainsi une solution ferrique 0,01N. 10 cm^3 de cette solution sont additionnés de 2 cm^3 de SCN K à 10 pour 100, et dosés par la solution titaneuse jusqu'à décoloration de la teinte rose due au thiocyanate ferrique préalablement formé. Il est inutile, dans cet étalonnage, de protéger la solution ferrique par un écran de CO_2 , la réduction de l'ion Fe^{3+} est instantanée et l'oxygène de l'air n'intervient pas.

Cette méthode est simple: elle nous a toujours donné de bons résultats. Nous l'avons jugée plus sûre que celle décrite in CHARLOT et qui est basée sur l'emploi d'une solution titrée d'alun ferrique préparée directement, car il est parfois difficile de trouver un tel produit parfaitement pur.

Ce procédé est également préférable à celui de LAMOND (37) basé sur l'emploi du bichromate de potassium.

6) Dosage des colorants du groupe du triphénylméthane:
Vert malachite, Violet hexaméthylé.

a) Dosage du Vert malachite:

Ce colorant fournit des solutions aqueuses vert-bleu qui virent au jaune en milieu acide, à pH égal à 0,55. Or, la solution titaneuse est à pH 0,4 et l'hydroxyde $Ti(OH)_3$, précipite aux environs de pH3; l'oxyde TiO_2 se forme aux dépens des ions Ti^{3+} , obtenus dans la réaction de réduction du colorant, vers pH4.

Il nous faut donc éviter de tels précipités, qui rendraient la réaction d'oxydo-réduction irrégulière ou incomplète.

Mais si nous nous plaçons en milieu trop acide, la coloration de la solution de vert malachite passera du vert au jaune, et rendra impossible l'appréciation correcte de la fin du dosage, d'autant plus que la solution titrée de Ti^{3+} contient elle-même de l'acide chlorhydrique.

Les auteurs qui ont étudié ce dosage, emploient des sels tampons tels que le tartrate ou le citrate de sodium. Il nous a semblé que ces sels avaient une double action:

- maintenir constant le pH à une valeur correcte, et aussi peu acide que possible, afin de conserver au vert malachite sa coloration verte, facile à apprécier jusqu'à la fin du dosage.

- empêcher la précipitation des oxydes ou hydroxydes de titane, en formant des complexes solubles.

Ayant tout d'abord pensé obtenir un milieu aussi peu acide que possible, nous avons utilisé le mélange tampon phosphate acide-phosphate neutre de potassium; nous nous sommes alors aperçu que les ions ortho-phosphoriques précipitaient les ions Ti^{3+} et Ti^{4+} . C'est alors que nous avons cherché à utiliser un tampon tartrique susceptible d'empêcher une précipitation d'oxyde de titane, en donnant des complexes solubles avec les ions précédents. Nous avons ensuite envisagé l'introduction de diverses quantités de tartrate, soit dans la prise d'essai, soit dans la solution titaneuse.

I) Dosage du vert malachite en présence de mélanges tampons autres que le tampon tartrique.

Nous partons d'une solution de vert malachite à 1 g pour 1000 environ, préparée avec de l'eau distillée bouillie. Nous vérifions le titre de cette solution en dosant après minéralisation, par la méthode de PARNAS-WAGNER, l'azote contenu dans 5 cm³ de cette solution et trouvons un titre en colorant égal à 1,024 g pour 1000. Les calculs s'effectuent simplement en faisant intervenir 2 ions Ti^{3+} pour une molécule de colorant (voir réaction page II). Nous étalonnons au préalable la solution titaneuse par la solution ferrique, comme nous l'avons indiqué page 20. Nous ajoutons différents tampons à la prise d'essai de colorant, et nous prenons le

pH de cette dernière au début et en fin de dosage.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant:

- TABLEAU N° 3 -

Dosage d'une solution de vert malachite à 1,024 g pour 1000 en présence de différentes substances tampons

<u>Tampons</u>	<u>pH, avant dosage</u>	<u>pH, après dosage</u>	<u>Titre trouvé</u> (en g pour 1000)
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	4,2	3,5	1,93
Phtalate acide de potassium	4,3	1,5	3,80
Citrate trisodique	7,5	6,2	1,33
CO_3KH	8,9	8,1	0,68

Les résultats sont donc peu intéressants et traduisent une précipitation des ions Ti^{3+} , soit sous forme d'hydroxyde, soit sous forme de phosphate ou de carbonate.

2) Dosage du vert malachite en présence du mélange tampon:
Tartrate acide - Tartrate neutre de sodium:

Nous employons une solution de tartrate acide de sodium dans l'eau distillée bouillie, titrant 5 g pour 100, et une solution de tartrate neutre à 66 g pour 100. Nous en versons diverses quantités dans 10 cm³ de solution de vert malachite à 1,024 pour 1000. Nous mesurons le pH du mélange et dosons le colorant .

Les résultats sont groupés dans le tableau n° 4:

- TABLEAU N° 4 -

Dosage d'une solution de vert malachite à 1,024 pour
1000 en présence de tartrate de sodium.

Quantité de tartrate versé (en cm ³ , pour 10 cm ³ de solution de vert malachite)		pH du mélange		Résultats
		au début du dosage	à la fin du dosage	(en g pour 1000)
Tartrate acide	Tartrate neutre			
10	0	4,1	3,7	1,38
10	5	4,2	3,8	1,20 - 0,86
10	10	4,5	4	0,86
20	0	4,2	3,4	1,38
20	5	4,1	3,8	1,24 - 1,20
20	10	4,5	4,4	1,55 - 1,28
30	0	3,75	3,70	1,45 - 1,45
30	10	4	3,6	0,945
50	0	4	3,4	1,16
60	0	4	3,4	1,36
70	0	4	3,4	1,36
100	0	3,95	3,4	1,40

Il paraît d'ailleurs difficile de tirer une conclusion des chiffres qu'on trouve rassemblés dans ce tableau.

Les dosages sont mauvais, comme le laissait prévoir la littérature, car le virage est peu net. La quantité de tartrate neutre employé influe assez peu sur le pH, et sur la précision des résultats. Il semble que, lorsqu'on emploie peu de tartrate acide, le colorant vire finalement au jaune

après addition d'une certaine quantité de titane, préparé en milieu chlorhydrique pour assurer sa stabilité: dans ces conditions, le dosage est peu précis. Lorsqu'au contraire on utilise une quantité plus forte de tartrate acide à laquelle on ajoute du tartrate neutre afin d'obtenir un véritable mélange tampon, l'anion tartrique semble dissimuler une petite quantité d'ion Ti^{3+} , ce qui se traduit par une erreur par excès.

Peut-être la réduction du colorant se fait-elle en deux temps: en effet, d'après BODFORSS (3), le cation du vert malachite, coloré en bleu-vert, donne par réduction un cation coloré en jaune, puis seulement dans une deuxième phase, le leuco-dérivé correspondant; ceci expliquerait l'apparition d'une coloration jaune plus ou moins intense à la fin du dosage, même lorsque le pH a relativement peu varié. Cette coloration jaune empêche, de toute façon, l'appréciation correcte de la fin du dosage.

3) Tentatives de dosage en présence d'indicateurs de fin de réaction.

Nous avons cherché de tels indicateurs, permettant d'apprécier plus facilement la fin du dosage. Pour ce faire, ces indicateurs ne doivent être réduits qu'après la réduction totale du vert malachite. Nos recherches furent vaines: les autres colorants que nous avons tenté d'employer sont réduits en même temps que le vert malachite, car leur potentiel d'oxydo-réduction est très voisin de celui du colo-

rant étudié (CHARLOT). L'indicateur employé par MALAPRADE (42) en titanométrie, qui est un complexe céruléo-molybdique est réduit bien avant la totalité du vert malachite. Des corps connus pour réagir avec l'ion Ti^{3+} , et pouvant indiquer la présence d'un léger excès de solution réductrice dans la prise d'essai, ne donnent aucun résultat dans les conditions du dosage. C'est ce qui se passe avec l'eau oxygénée, le thymol, l'acide gallique (VENKATES WARLU) (60). L'acide chromotropique réagit avec l'ion Ti^{4+} et non avec Ti^{3+} . Il ne nous a donné aucun résultat.

4) Essais effectués pour rendre la réaction plus rapide.

Nous avons tenté d'accélérer la réaction de réduction du colorant dans l'espoir de la rendre plus facile et plus quantitative, en ajoutant à la prise d'essai de petites quantités de molybdate d'ammonium, ou de tungstate de sodium. En effet, d'après TAKANOBU SHIOKAWA (56), ces composés accélèrent la réduction du vert malachite, à tel point que le temps nécessaire à sa décoloration par l'ion Ti^{3+} , en présence d'anion molybdique ou tungstique, permet un dosage de ceux-ci. Nous n'avons cependant observé, en présence de ces catalyseurs, aucune amélioration de la précision de nos dosages.

5) Préparation d'une solution titaneuse en milieu tartrique:

Nous avons finalement tenté de préparer une solution

titaneuse en présence de tartrate neutre de sodium, dans l'espoir d'obtenir un pH aussi peu acide et aussi constant que possible.

100 cm³ de solution titaneuse préparée comme d'habitude (voir page 13) sont additionnés, dans un premier essai, de 8 g de tartrate neutre de sodium, et dans un second essai, de 12 g du même produit. Il apparaît un précipité de tartrate de titane, jaune clair, floconneux. Après filtration, la solution obtenue a un pH de 2,9 dans l'essai 1, et de 3,3 dans l'essai n° 2. Il y a donc eu neutralisation partielle de la solution titaneuse, qui auparavant avait un pH de 0,4.

Nous avons dosé, grâce à la solution titaneuse n° 1, une solution de vert malachite titrant 1,024 g pour 1000. Les résultats nous ont donné:

1,065 - 1,065 (en g pour 1000)

1,060 - 1,180

Mais la solution réductrice a été trouvée 0,006n juste après sa préparation et le lendemain n'est plus que 0,002n; elle a donc très fortement baissé de titré.

Quant à la solution titaneuse contenant 12 g de tartrate neutre pour 100, ayant un pH de 3,3, elle a pratiquement perdu tout son pouvoir réducteur.

Les résultats des dosages, avec de telles solutions, sont donc un peu meilleurs, mais les solutions de titane trivalent en milieu tartrique ont un pouvoir réducteur trop faible pour permettre un dosage commode et se conservent

très mal.

En définitive, nos tentatives de dosage du vert malachite par la solution titaneuse, nous donnent des résultats trop peu fidèles et trop inexacts, pour que l'on puisse employer ce colorant dans la détermination de l'antimoine.

b) Dosage du Violet hexaméthylé:

Nous avons dosé, dans les conditions décrites à propos du vert malachite, une solution aqueuse de violet hexaméthylé titrant 1,01 g pour 1000. Dans une prise d'essai de 10 cm³ de solution de colorant, additionnée de 40 cm³ d'eau distillée bouillie, nous avons versé la solution titaneuse. Les dosages nous donnent les résultats suivants:

4,82 - 4,60 - 4,75 - (en g pour 1000).

Le colorant semble extrêmement sensible aux variations de pH, beaucoup plus que le vert malachite. Il vire au bleu pour un nombre de cm³ de titane correspondant à un titre voisin de 1 pour 1000 (titre du colorant), puis au vert et au jaune; à ce moment l'appréciation de la décoloration est peu précise.

Le dosage de ce colorant ne peut donc se faire dans ces conditions.

c) Dosage du bleu de méthylène:

1) Dosage volumétrique:

Le dosage volumétrique de ce colorant, par titanométrie, a été décrit par GENEVOIS (23). Il est connu pour être

rapide et précis. Nous dosons ce colorant, dans les mêmes conditions que précédemment, en l'absence de substances tampons, ou bien en ajoutant une certaine quantité de tartrate de sodium. Le titre exact de la solution est déterminé en dosant au préalable l'azote par la méthode de PARNAS-WAGNER. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux n° 5 et 6.

- TABLEAU N° 5 -

Dosage de solutions aqueuses de Bleu de méthylène, en l'absence de tout tampon.

pH de la solution		Résultats en g pour 1000		Erreur
<u>au début</u> <u>du dosage</u>	<u>à la fin</u> <u>du dosage.</u>	<u>Titre</u> <u>expérimental</u>	<u>Titre</u> <u>théorique</u>	<u>pour 100</u>
4,8	1,4	0,130) 0,115 (	0,120	8 4,20 4,20
		0,125)		
4,8	1,4.	0,288) 0,298)	0,300	4 0,66
4,8	1,4	0,483) 0,497 (		5,85 3,10
		0,503)		2
4,8	1,4	0,568	0,600	5,3
4,8	1,4	0,683	0,736	7,2
4,8	1,4	0,798	0,800	0,25
4,8	1,4	0,923) 0,925)	0,940	1,8 1,6
4,8	1,4	0,935		2,4
4,8	1,4	0,963) 0,980)	0,970	0,7 1
4,8	1,4	0,950)		5
4,8	1,4	0,970 (	1,00	3
		0,975)		2,5
		0,990 (		1
		1,009)		0,9
		1,05 (		5

- TABLEAU N° 6 -

Dosage du bleu de méthylène en présence de tampon tartrique.

<u>Tampon tartrique</u>		<u>pH de la solution</u>		<u>Résultats</u>	<u>Erreur</u>
<u>Tartrate</u> <u>acide.</u>	<u>Tartrate</u> <u>neutre</u>	<u>au début</u> <u>du dosage</u>	<u>en fin</u> <u>de dosage</u>	<u>Titre</u> <u>expérimental</u>	<u>pour 100</u>
10 cm ³	10 cm ³	4,5	3,7	0,483	5,85
10 cm ³	15 cm ³	4,2	3,7	0,710	36

La solution de colorant employée, dans les deux cas, a un titre théorique déterminé par dosage d'azote, égal à 0,513 g pour 1000.

Il apparaît donc que les chiffres les meilleurs sont obtenus en l'absence de tampon tartrique, en faisant dégager CO₂ pendant 5 minutes dans la prise d'essai, avant de verser la solution titaneuse. La réaction de réduction semble être lente: c'est pourquoi nous versons la liqueur réductrice de telle sorte que l'addition de 1 cm³ de cette liqueure dure environ 10 minutes. Dans ces conditions, la réduction du colorant est quantitative; nous obtenons systématiquement une erreur par excès lorsque l'écoulement est plus rapide.

2) Dosage potentiométrique:

Nous avons cherché à étudier les variations de la force électromotrice qui se produisent au cours de la réduction du bleu de méthylène par l'ion titaneux, afin de tenter d'établir un protocole de dosage potentiométrique simultané du bleu de méthylène et de l'antimoine. Les dosages potentiométriques de ce colorant ont été décrits minutieusement in

LOISELEUR (pages 166 et seq.) (41).

L'auteur emploie une électrode au calomel, comme pôle positif, une électrode de platine poli, comme pôle négatif; il monte en série une pile étalon Weston de force électromotrice égale à 1,018 volt, afin d'éviter tout changement de polarité au cours des mesures, et dose par la solution titaneuse, une solution de bleu de méthylène à 0,30 g pour 1000.

Nous employons l'électrotitrimètre automatique Radiometer: Les mesures sont faites entre une électrode de platine poli, et une électrode de calomel saturé; un dispositif d'enregistrement est relié au titrimètre. De plus, une vanne électromagnétique contrôle l'écoulement de la liqueur titrée; son déclenchement peut être réglé d'avance, afin d'arrêter le dosage pour une force électromotrice déterminée. La solution de bleu de méthylène, préparée en milieu chlorhydrique, contenant de l'eau distillée soigneusement dégazée, est placée dans un bécher; on y fait barbotter, grâce à la tubulure décrite page 19 , un lent courant de gaz carbonique exempt d'oxygène. De cette façon, il y a en permanence un écran de CO₂ entre l'air et la prise d'essai.

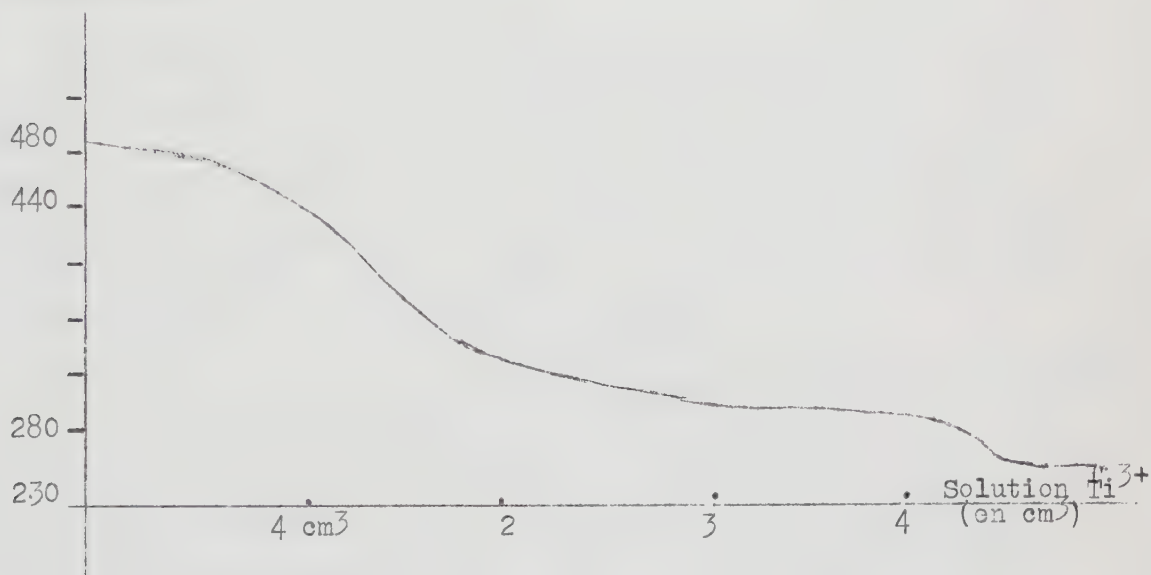
La solution titaneuse est versée très lentement, la variation de la force électromotrice est enregistrée, ce qui permet l'obtention du diagramme N° 2.

./..

Diagramme n°2

Dosage potentiométrique d'une solution aqueuse de bleu
de méthylène en milieu $\text{HCl}2 \frac{n}{n}$ par les ions Ti^{3+} .

Force Electromotrice
(millivolts)



La force électromotrice de la solution, au début du dosage, est égale à +480 mV. Elle varie entre +420 et +480 mV, suivant la concentration de la prise d'essai en colorant. Nous constatons, tout d'abord, une diminution rapide de la force électromotrice, qui atteint 320 mV, puis décroît très lentement jusqu'à +290 - +285 mV. Le point d'inflexion est situé dans toutes nos expériences, à +280 mV + ou - 5 mV.

La courbe précédente nous montre effectivement que la méthode nous donne d'aussi bons résultats que le procédé volumétrique décrit auparavant. En effet, la décoloration s'est effectuée pour une force électromotrice fixée au préa-

lable à +280 mV; elle a nécessité, pour ce faire, une quantité de titane égale à 4 cm³ et la solution de bleu de méthylène a été trouvée titrant 0,936 g pour 1000, alors que son titre théorique est de 0,950 pour 1000. La précision des dosages est donc assez bonne puisque l'erreur obtenue est inférieure à 1,5 pour 100.

Nous pensons donc que le bleu de méthylène peut être dosé correctement par titanométrie, soit en cherchant simplement à apprécier la décoloration de la prise d'essai, soit par potentiométrie, en fixant le point final du dosage à 280 mV dans nos conditions opératoires.

Nous avons alors cherché à combiner le bleu de méthylène à l'antimoine, selon la réaction décrite par EEGRIWE. Il nous fallait connaître les conditions exactes dans lesquelles a lieu cette combinaison, ainsi que le nombre de molécules de colorant unies à un ion antimoine dans le complexe formé, afin de pouvoir doser l'antimoine par l'intermédiaire du colorant qui lui est lié.

Dans la troisième partie de cette thèse, nous exposons:

- Les conditions de formation du complexe;
- La possibilité du dosage indirect de l'antimoine, par détermination du colorant qui lui est uni.

- TROISIEME PARTIE -

=====

ETUDE DES COMPLEXES ANTIMOINE-COLORANT

APPLICATION AU SEMI-MICRO DOSAGE DE L'ANTIMOINE

Nous avons cherché à déterminer la composition des précipités qui se forment lorsque l'antimoine, oxydé extemporanément à l'état de cation pentacoordiné, est mis en présence de solutions aqueuses de Vert malachite, de Violet hexaméthylé ou de Bleu de méthylène.

Certains auteurs, JEAN en particulier (32), ont décrit le mode opératoire applicable à la précipitation de l'antimoine par le violet de méthyle; mais la composition des précipités est inconnue. Tout au plus trouve-t-on indiqué dans le traité de WELEHER (63) à propos de la précipitation des ions Pd^{2+} , Au^{3+} , Mo^{6+} , $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ SCN^- $(\text{PtCl}_4)^{2-}$ par le bleu de méthylène, un rapport:

$$\frac{\text{Nombre de molécules de colorant}}{\text{Nombre d'ions engagés dans le complexe}} = 1$$

Notre premier essai a eu pour but de déterminer les conditions exactes de précipitation quantitative de l'antimoine en présence de ces colorants.

Nous avons ensuite dosé l'azote contenu dans le précipité afin de voir si la quantité de colorant uni à l'antimoine lui était stoechiométriquement liée.

Nous avons aussitôt remarqué l'influence prépondérante exercée sur les résultats par la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans la prise d'essai. Nous avons cherché ensuite à déterminer si l'anion, précédemment lié à l'antimoine dans la solution en expérience, lui reste uni au sein du précipité.

Tous les résultats trouvés nous ont permis d'obtenir une précipitation quantitative de l'antimoine, sous forme d'un complexe organo-minéral coloré susceptible d'être dosé ultérieurement par titanométrie.

Nous allons exposer successivement:

- 1) Les conditions de précipitation de l'antimoine.
- 2) Le rapport existant entre l'antimoine et l'azote du colorant combiné: la possibilité de retrouver l'anion lié à l'antimoine, au sein du complexe.
- 3) La sensibilité de la réaction et son domaine de spécificité.
- 4) La détermination de l'antimoine engagé dans le complexe par décoloration du bleu de méthylène qui lui est combiné.

I) Conditions de précipitation de l'antimoine:

Nous partons d'une solution étalon d'émétique, ou tartrate double d'antimoine et de potassium, à 1 pour 100. Nous avons choisi ce sel de préférence au chlorure d'antimoine trivalent, car l'émétique est un sel bien cristallisé et non hygroscopique. Le titre de notre solution est vérifié

par dosage iodométrique sur une prise d'essai de 10 cm^3 : dans ces conditions, le poids d'antimoine est suffisant pour que la méthode iodométrique puisse être appliquée.

Nous nous proposons de former dans chaque essai une quantité de complexe (Antimoine - colorant) telle qu'elle nous permette de doser correctement l'azote, et par là même le colorant combiné à l'antimoine.

Nous partons pour cela de 10 cm^3 de notre solution d'émétique, soit 0,10 g d'émétique ou 0,0365 g d'antimoine. Ce dernier est oxydé extemporanément par l'acide nitrique ou par le nitrite de sodium, puis additionné de quantités variables d'acide chlorhydrique et de solution des colorants étudiés. Avant l'addition du colorant, le mélange est porté quelques minutes aux environs de 50°C , la précipitation nous semblant ainsi plus rapide. Le précipité apparaît aussitôt; il est coloré en bleu-noirâtre, quel que soit le colorant employé. Nous le recueillons par centrifugation à 6000 tours par minute, ou encore par filtration sur creuset en verre fritté de porosité G4. Nous le lavons à l'eau distillée additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient pratiquement incolores. Le précipité est alors dissous dans l'alcool à 95° et la liqueur obtenue est complétée à un volume connu. L'azote est dosé sur une partie aliquote de cette liqueur, après élimination de l'alcool au bain de sable, puis destruction sulfurique, par la méthode de PARNAS-WAGNER: distillation et dosage alcalimétrique grâce à une solution sulfurique 0,02N ,

en présence d'alizarine sensibilisée. Dans nos dosages, nous avons fait varier, pour chaque colorant, de façon systématique:

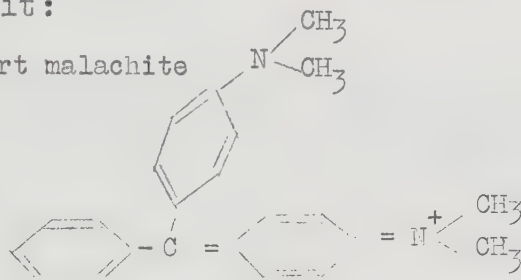
1°) La quantité de colorant ajoutée à un même poids d'antimoine,

2°) La nature et la quantité de l'oxydant employé pour transformer Sb^{3+} en Sb^{5+} .

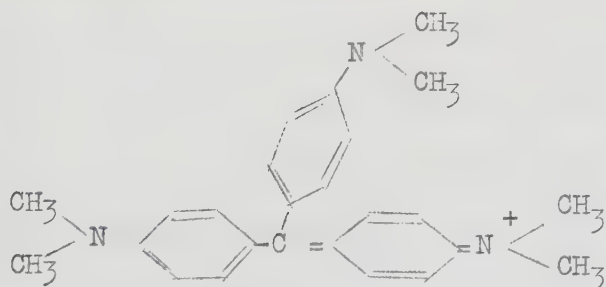
3°) La quantité d'acide chlorhydrique ajouté à la prise d'essai.

Dans nos calculs, nous tenons compte, bien entendu, du nombre d'atomes d'azote contenus dans les trois colorants employés, soit:

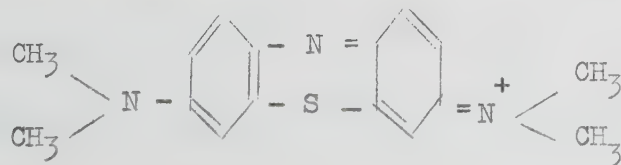
2 atomes pour le Vert malachite



3 atomes pour le Violet hexaméthylé



3 atomes pour le Bleu de méthylène



a) Précipitation de l'antimoine par le Vert malachite:

1°) Influence de la quantité de colorant ajouté:

Nous oxydons la prise d'essai, soit 10 cm³ de solution d'émétique à 1 pour 100, par 10 cm³ d'acide nitrique pur, nous ajoutons une quantité d'acide chlorhydrique (D=1,19) suffisante pour obtenir en définitive un mélange contenant 80 g pour 1000 de cet acide, puis des quantités variables de colorant. Lorsque la quantité de colorant ajoutée est trop faible, tout l'antimoine ne précipite pas. La précipitation semble être quantitative dès que l'on emploie un volume de solution de vert malachite à 1 pour 1000, égal ou supérieur à 150 cm³.

<u>Volume de solution à 1 pour 1000 de vert malachite.</u>	<u>Nombre de molécules de colorant précipité en même temps qu'un atome - g d'antimoine</u>
150 cm ³	0,282 - 0,298
300 cm ³	0,287
400 cm ³	0,299

Ces résultats semblent bien montrer qu'une quantité de réactif supérieure à 150 cm³ n'a pas d'influence sur la précipitation de l'antimoine. Nous avons employé par la suite cette même quantité de colorant, soit 150 cm³ de solution de vert malachite à 1 pour 1000, pour une prise d'essai d'antimoine voisine de 0,035 g.

2°) Influence de la nature et de la quantité de l'oxydant employé:

Dans de nombreux essais préliminaires, nous avons

souvent obtenu des résultats aberrants en oxydant la solution d'émétique par 10 cm³ d'acide nitrique concentré. Parfois même, dans le cas de précipitation en présence de bleu de méthylène, le complexe formé se dissolvait mal ou incomplètement dans l'alcool à 95° et le résidu avait une consistance spongieuse qui nous a fait suspecter la présence de soufre ayant adsorbé un peu de colorant.

Nous avons supposé que l'excès d'oxydant détruisait une partie du colorant mis en oeuvre. D'ailleurs les auteurs (JEAN et GOTO (33)) emploient une solution réductrice (urée ou hydroxylamine) pour détruire cet excès d'oxydant, sans pour cela détruire le cation Sb⁵⁺ formé précédemment. Mais la réduction de l'excès d'acide nitrique par le chlorhydrate d'hydrazine ou d'hydroxylamine donne des résultats inconstants. C'est pourquoi nous avons employé, soit 2 cm³ d'acide nitrique, cette quantité étant presque totalement utilisée au cours de l'oxydation de Sb³⁺ en Sb⁵⁺, soit 5 cm³ d'une solution fraîche de nitrite de sodium à 1 pour 1000. Dans ces conditions, l'emploi de tels réducteurs n'est pas indispensable.

Nous verrons d'ailleurs que certains oxydants, tels que le chlore, les oxydes de chlore, l'ion nitrique, le peroxyde d'azote, lorsqu'ils sont présents en grande quantité dans le mélange réactionnel, gênent ou empêchent même totalement la précipitation de l'antimoine.

3°) Influence de la quantité d'acide chlorhydrique employée.

Nous faisons agir 150 cm³ de solution de vert malachite à I pour 1000, sur 10 cm³ de solution d'émétique à I pour 100, après oxydation par le minimum d'acide nitrique ou de nitrite de sodium, en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique. Nous obtenons les résultats suivants:

- TABEAU N° 7 -

Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur la composition du précipité.

<u>Concentration en ClH du mélange réactionnel</u>		<u>Nombre de molécules de colorant précipitées en même temps qu'un atome-g d'antimoine.</u>
<u>en g pour 1000</u>	<u>en normalité</u>	
40	1,1	0,19 - 0,20
80,30	2,2	0,28 - 0,30
91,25	2,5	0,40 - 0,42 - 0,42 - 0,43
127,75	3,5	0,52 - 0,53
142,35	3,9	0,86 - 0,87 - 0,87 - 0,89 0,90 - 0,90
146	4	0,95 - 0,98 - 1,03 - 1,05 1,05 - 1,07 - 1,07 - 1,08
219	6	0,770

Ces résultats montrent que la composition du précipité varie notablement avec la teneur en acide chlorhydrique du mélange réactionnel. La quantité de colorant uni à l'anti-

moins croît régulièrement avec la concentration en acide, jusqu'à ce que le rapport: nombre de molécules de colorant par atome - g d'antimoine soit sensiblement égal à 1. Ce rapport correspond à une concentration en acide chlorhydrique égale à 146 g pour 1000, soit un titre de 4n ; pour une concentration supérieure, ce rapport est plus faible, et il semble qu'une partie du colorant soit détruite.

4°) Interprétation des résultats:

Ces résultats n'ont rien d'étonnant, les cations Sb^{3+} et Sb^{5+} n'existent qu'en solution fortement acide (NEUMANN) (46). En milieu moins acide, ce sont des complexes basiques qui se forment, tels $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$, et $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{Cl}_3$. Ils réagissent difficilement sur les colorants. On peut interpréter ces résultats, en accord avec l'hypothèse de BEVILLARD (2) en supposant qu'un atome d'azote réagit sur un cation Sb^{5+} , et qu'il se forme une liaison semi-polaire:



Cette combinaison (Antimoine - colorant) correspondrait donc à une réduction partielle du cation Sb^{5+} , par transfert de deux électrons d'un atome d'azote sur le cation Sb^{5+} .

Effectivement, seul le cation Sb^{5+} réagit sur les colorants, le cation Sb^{3+} ne se combine pas au colorant.

Nous verrons, dans le chapitre 1 page 58, que le complexe (antimoine-colorant) contient bien l'antimoine à

l'état trivalent, le potentiel rédox du complexe étant bien inférieur à celui du cation Sb^{5+} .

Enfin, nous allons voir que, quel que soit le colorant étudié, nous obtenons toujours le même rapport colorant/antimoine égal à 1, ce qui semble indiquer que la réaction a lieu entre l'antimoine et un seul atome d'azote.

b) Précipitation de l'antimoine par le violet hexaméthylé.

La précipitation est effectuée en milieu chlorhydrique 4^{n} sur 10 cm^3 de solution d'émétique à 1 pour 1000 et en présence de 150 cm^3 de solution à 1 pour 1000 de violet hexaméthylé.

Après centrifugation, puis lavages abondants, le précipité est dissous dans l'alcool à 95°C .

Les dosages d'azote nous permettent de déterminer un rapport:

$$\frac{\text{Nombre de molécules-g de violet de méthyle}}{\text{Nombre d'atomes-g d'antimoine}} = 1,08$$

Ce rapport est donc sensiblement égal à celui que nous avons trouvé dans le cas du vert malachite, bien que le violet de méthyle contiennent 3 fonctions azotées. La réaction entre Sb^{5+} et un seul des atomes d'azote contenus dans la molécule de colorant (voir page 41) semble donc s'appliquer dans ce cas.

c) Précipitation de l'antimoine par le Bleu de méthylène:

Dans les mêmes conditions que précédemment, soit en milieu $\text{HCl} 4^{\text{n}}$, nos dosages nous donnent les résultats sui-

vants:

$$\frac{\text{Nombre de molécules-g de bleu de méthylène}}{\text{Nombre d'atomes - g d'antimoine}} = 1,025$$

Les chiffres trouvés sont les suivants:

$$0,995 - 0,995 - 1,01 - 1,10 -$$

Il semble donc que dans ces conditions, les trois colorants employés, (Vert malachite, Violet hexaméthylé, Bleu de méthylène) réagissent de façon analogue sur le cation Sb^{5+} , probablement par suite de la réduction du cation Sb^{5+} en Sb^{3+} et apparition d'une liaison semi pôlaire:



d) Mode opératoire définitif employé dans tous nos essais de précipitation de l'antimoine par le bleu de méthylène:

Dans un bécher de 250 cm³, nous introduisons 10 cm³ de solution aqueuse contenant l'antimoine sous forme de cation Sb^{3+} , 5 cm³ de solution à I pour 1000 de nitrite de sodium et suffisamment de ClH pour obtenir finalement un milieu 4ⁿ en cet acide; nous éliminons l'excès d'oxydant grâce à quelques gouttes de solution d'urée à I pour 100. Nous portons la solution à 50°C quelques minutes, et ajoutons alors la solution de bleu de méthylène à I pour 1000 en quantité suffisante: il faut au maximum 40 cm³ de cette solution pour précipiter 0,01 g d'antimoine. Le précipité est alors recueilli sur creuset en verre fritté de porosité G₄, ou bien par centrifugation dans des tubes côniques, puis lavé à l'acide chlorhydrique dilué; il est dissous dans l'alcool à

95°C. Si nous tardons à effectuer la dissolution, cette opération nécessite alors un léger chauffage au Bain-Marie à 50°C.

e) Résultats des essais effectués avec le bleu de méthylène et des sels d'antimoine autres que l'émétique:

Nous nous sommes demandé si le précipité se formait de la même façon en partant de sels d'antimoine autres que l'émétique, par exemple de Cl_3Sb ou Cl_5Sb . Les résultats obtenus sont les suivants:

1°) Emploi de Cl_3Sb :

Nous préparons une solution à 1 pour 100 de Cl_3Sb pur, cristallisé, Rhône-Poulenc, séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

12 cm³ de cette solution, soit 0,064 g d'antimoine, sont oxydés par le nitrite de sodium et traités, en milieu $\text{ClH } 4\frac{n}{-}$, par le bleu de méthylène, comme il est dit plus haut. L'azote du colorant uni à l'antimoine est dosé par la méthode de Parnas-Wagner. Nous trouvons 0,97 molécule de bleu de méthylène unie à un atome-g d'antimoine. Ce rapport est donc très voisin de celui que nous avons trouvé en partant de l'émétique.

2°) Emploi de Cl_5Sb :

Nous nous sommes demandé si, au lieu d'oxyder extemporanément Sb^{3+} en Sb^{5+} , nous ne pouvions employer directement Cl_5Sb .

Nous partons d'une solution de Cl_5Sb Rhône-Poulenc , dont le titre en antimoine déterminé par dosage iodométrique en retour, a été trouvé égal à 3,87 pour 1000. Cette solution a été préparée dans l'acide chlorhydrique au 1/2. Le précipité se forme difficilement; il est plus ou moins abondant dans des essais identiques et les résultats, finalement, sont très mauvais et non reproductibles. Lorsque la solution est vieille de quelques jours, le précipité ne se forme plus du tout.

Il est donc probable que tout l'antimoine contenu dans Cl_5Sb n'est pas dissocié, même en milieu fortement acide, et qu'il se forme lentement des composés plus ou moins polymérisés, dans lesquels Sb^{5+} est dissimulé. CHARLOT indique d'ailleurs (9) que les solutions de Cl_5Sb évoluent avec le temps, vraisemblablement par suite de la formation de composés polymérisés. Les autres sels solubles d'antimoine étant très peu courants, nous nous sommes contentés d'étudier les trois composés envisagés ci-dessus, soit: l'émétique, Cl_3Sb et Cl_5Sb .

2) Le précipité (Antimoine-Bleu de méthylène) contient-il l'anion précédemment uni à l'antimoine?

Dans les essais décrits ci-dessus, nous avons simplement déterminé le rapport de l'antimoine à l'azote provenant du colorant, en dosant l'azote contenu dans le précipité obtenu à partir d'un poids connu d'antimoine.

On peut se demander si le précipité n'englobe pas les

anions tartrique ou chlorhydrique, présents dans le mélange réactionnel au moment de la précipitation. On trouve, en effet, dans la littérature, des complexes tels que:

(Cl_3Sb , Pyridine) (DAS et PANI.) (12)

(Cl_3Sb , Hydroxy-8-quinoleine)(PASSANAİK et PANI)(52)

($\text{Br}_6\text{Sb}, (\text{NH}_4)^2$) (BRAUER et SCHNELL) (5)

(Cl_3Sb , Triéthylamine) (TROST) (59)

(X Sb, Cation du vert malachite) (HEINZ)(28)
(X représentant un atome d'halogène)

(Cl_6HSb , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) MEUWSEN et MÖGLING) (44)

(Cl_6Sb , ClNO) (HEINZ)(28)

Ce dernier complexe semble d'ailleurs se former lorsque le cation Sb^{3+} se trouve en milieu fortement nitrique; il dissimule alors l'antimoine à l'action du bleu de méthylène.

Nous avons cherché à déterminer la composition exacte du complexe (Antimoine-Bleu de méthylène), lorsqu'il se forme à partir d'une solution de trichlorure d'antimoine ou d'émétique.

a) A partir de Cl_3Sb :

Nous préparons par la méthode habituelle une quantité déterminée de complexe, à partir d'une solution de Cl_3Sb à 1,027 pour 100.

Le précipité est recueilli sur creuset en verre fritté, lavé à l'acide dilué et séché à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant.

D'après le Codex (10), le bleu de méthylène, cristallisé normalement avec $3\text{H}_2\text{O}$, perd par chauffage dans ces

conditions, 2 molécules d'eau de cristallisation, soit 9,7 pour 100 de son poids. Dans nos échantillons de bleu de méthylène, nous avons constaté que cette perte était égale à 9,9 pour 100 par chauffage à 105°C. Nous tiendrons compte de cette déshydratation et exprimerons nos résultats en bleu de méthylène cristallisé à 1 H₂O. (Voir tableau n° 8). Le complexe ainsi séché, puis pesé, est dissous dans SO₄H₂ pur. La solution obtenue est chauffée au réfrigérant à reflux jusqu'à destruction de la matière organique.

En effet, le dosage de l'antimoine dans la solution contenant le complexe est impossible si la matière organique n'est pas détruite en totalité, ce qui montre bien que l'antimoine est dissimulé à ses réactifs.

La liqueur obtenue nous sert à doser, d'une part, l'azote grâce à la méthode de Parnas-Wagner, d'autre part, l'antimoine par manganimétrie, avec une solution 0,01N de MnO₄K.

Nous avons noté, à ce propos, que la solution sulfurique ne contient pas d'antimoine pentavalent: il n'y a aucun dégagement d'iode lorsqu'une partie aliquote de la liqueur sulfurique est additionnée de 20 cm³ de solution d'iodure de potassium à 3 pour 100. Ce résultat vient à l'appui de notre hypothèse d'après laquelle le complexe serait formé grâce à la liaison



Les résultats sont groupés dans le tableau n° 8.

b) A partir de l'émétique:

Nous préparons, dans les mêmes conditions, une certaine quantité de complexe à partir d'une solution d'émétique à 1 pour 100.

Le précipité, lavé, séché à 105°C, est dissous dans l'acide sulfurique, et nous dosons l'azote et l'antimoine comme précédemment.

Nous n'avons voulu préparer dans chaque cas, que 250 mg de complexe, au maximum. Ce poids correspond en effet à l'action de 400 cm³ de solution de bleu de méthylène sur la prise d'essai antimonieuse, ce qui représente un volume relativement important de réactif.

Nos résultats sont reportés dans le tableau n° 8.

- TABLÉAU N° 8 -

Composition des complexes (Antimoine-Bleu de méthylène)
(Résultats en mg)

<u>Essais:</u>	<u>Complexe</u> <u>Trichlorure d'Antimoine</u>		<u>Complexe</u> <u>Emétique</u>	
	<u>Bleu de méthylène</u>		<u>(Bleu de méthylène)</u>	
	<u>Essai 1</u>	<u>Essai 2</u>	<u>Essai 3</u>	<u>Essai 4</u>
Poids du complexe lavé et séché à 105°C	215	251	141	132
Quantité d'antimoine mis en expérience	56,95	66,40	37,35	35
Quantité d'antimoine retrouvé par volumétrie	56	62,70	34,30	33,05
Quantité de bleu de méthylène mis en expérience exprimé à 1 H ₂ O	158	184,60	103,65	97,05
Quantité de bleu de méthylène retrouvé par volumétrie exprimé à 1 H ₂ O	149	174,30	95	88,20
Somme des composants dosés par volumétrie	205	237	129,30	121,25
R= Nbre de molécules-g de colorant	0,97	1,006	0,99	0,97
Nombre d'atome-g d'antimoine				

Nos résultats comportent une légère erreur par défaut. Ils nous montrent, en tout cas, que seuls précipitent le colorant et l'antimoine. Si, en effet, le précipité englobait les anions correspondant aux sels d'antimoine dont nous sommes partis, Cl^- dans le cas de Cl_3Sb , l'ion tartrique dans le cas de l'émétique, nous aurions trouvé à la pesée des résultats bien différents.

Dans le cas de la précipitation de l'antimoine à partir de Cl_3Sb , si les trois atomes de chlore intervenaient, le poids du complexe formé serait non plus égal à 215 mg, mais à :

265 mg de complexe (Cl_3Sb - Bleu de méthylène)
en tenant compte du rapport:

$$\frac{\text{Nombre de molécules - de colorant}}{\text{Nombre d'atome-g d'antimoine}} = 1$$

400 mg de complexe (Cl_3Sb - Bleu de méthylène)
en tenant compte du rapport:

$$\frac{\text{Nombre de molécules-g de colorant}}{\text{Nombre de molécules-g de } \text{Cl}_3\text{Sb}} = 1$$

Il en est de même dans le cas de la précipitation (Emétique-Bleu de méthylène). Si le reste de la molécule formant l'émétique était inclus dans le précipité, le poids de ce dernier serait non plus égal à 141 mg, mais à :

205 mg de complexe (Emétique - Bleu de méthylène)
en tenant compte du rapport:

$$\frac{\text{Nombre de molécules-g de colorant}}{\text{Nombre d'atomes-g d'antimoine}} = 1$$

385 mg de complexe (Émétique - Bleu de méthylène)
en tenant compte du rapport:

$$\frac{\text{Nombre de molécules-g de colorant}}{\text{Nombre de molécules-g d'émétique}} = I$$

En conclusion, le complexe que nous recueillons est donc bien formé uniquement d'une molécule de colorant et d'un atome d'antimoine. L'anion uni à l'antimoine dans le sel antimonieux mis en expérience, ne fait pas partie du complexe insoluble.

3) Spécificité et sensibilité de la réaction au bleu de méthylène:

a) Spécificité de la réaction dans les conditions opératoires employées:

D'après le traité de WELCHER (63), le bleu de méthylène réagit rapidement avec les ions suivants:

$\text{Ti}^{4+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Au}^{3+}, (\text{Mo})^{6+}, (\text{VO}_3)^-, (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}, \text{SCN}^-, (\text{PtCl}_4)^{2-}, \text{Ag}^+.$

Un précipité n'apparaît avec Cd^{2+} et Sn^{4+} qu'au bout de 12 heures de contact avec le réactif. La réaction n'est pas décrite dans le cas de Sb^{5+} . Nous avons étudié soigneusement le comportement de la plupart de ces ions vis-à-vis du bleu de méthylène et groupé les résultats dans le tableau n° 9.

./...

- TABLEAU N° 9 -

Action d'une solution de bleu de méthylène à 1 pour 1000
sur différents ions, en milieu d'acidité 4ⁿ, après addition
de nitrite de sodium.

<u>Ions en</u> <u>expérience</u>	<u>Réaction</u>	<u>Perceptibilité</u> <u>limite</u>	<u>Concentration</u> <u>limite</u>	<u>Remarques</u>
Sb ³⁺	+	0,02 mg	0,1 pour 1000	Particules bleu-noirâtres en suspension dans le mélange encore coloré.
Sb ⁵⁺	+	0,02 mg	0,1 pour 1000	Ne précipite plus lorsque les solutions sont vieilles de quelques jours.
Sn ²⁺	+	0,02 mg	0,1 pour 1000	Sn ²⁺ non oxydé réduit le colorant et ne précipite pas.
Sn ⁴⁺	+	0,02 mg	0,01 pour 1000	Même aspect qu'avec Sb ³⁺
(AsO ₄) ³⁻	0	0	0	
(AsO ₃) ³⁻	0	0	0	Une solution d'arsenite oxydée, non par le nitrite, mais par l'iode, floccule le colorant.
Bi ³⁺	+	0,20 mg	1 pour 1000	
Hg ²⁺	+	100 mg	20 pour 1000	Ne se forme qu'en présence d'un gros excès de colorant. Se redissout dans les conditions habituelles.
Pb ²⁺	0	0	0	en milieu nitrique 4 ⁿ
Ag ⁺	0	0	0	en milieu sulfurique 4 ⁿ ./..
Cd ²⁺	0	0	0	
Cu ²⁺	0	0	0	

-TABLEAU N° 9 - (suite)

<u>Ions en</u> <u>expérience</u>	<u>Réaction</u>	<u>Perceptibilité</u> <u>limite</u>	<u>Concentration</u> <u>limite</u>	<u>Remarques</u>
Al^{3+}	0	0	0	
Ti^{4+}	0	0	0	
Cr^{3+}	0	0	0	
Fe^{2+}	0	0	0	
Fe^{3+}	0	0	0	
Zn^{2+}	0	0	0	
Mn^{2+}	0	0	0	
Ni^{2+}	0	0	0	
Co^{2+}	0	0	0	
$Cr_2O_7^{2-}$	0	0	0	Un précipité apparaît si l'on n'ajoute pas de nitrite. Le colorant semble détruit.
$(SCN)^-$	00	0	0	Même remarque que pour Cr_2O_7 .
VO_3^{2-}	0	0	0	
Mo^{6+}	+	0,5 mg	0,1 pour 1000	le précipité se forme dans les conditions habituelles et présente un aspect normal.
NO_2	+			
I_2	+			
Cl_2	+			Il y a, dans tous ces cas, floculation du colorant.
H_2O_2	+			
MnO_4	+			

De nombreux oxydants font apparaître une floculation du colorant, comme dans le cas de $(Cr_2O_7)^{2-}$, $(MnO_4)^-$, NO_2 .

Nous avons retrouvé les résultats décrits par WELEHER à propos des ions $(\text{Mo})^{6+}$, $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, SCN^- . Nous n'avons pas étudié les ions Pd^{2+} , Au^{3+} , PtCl_4^{2-} .

Avec les premiers, il se forme une combinaison organo-minérale qui précipite plus ou moins rapidement. Nos résultats sont négatifs en ce qui concerne $(\text{VO}_3)^-$.

Mais, lorsqu'on oxyde au préalable les ions par le nitrite de sodium, comme c'est le cas avec Sb^{3+} , les résultats sont différents: seuls Sb^{3+} , Sn^{2+} , $(\text{Mo})^{6+}$, donnent un précipité dans ces conditions, à partir de faibles quantités de ces ions. Bi^{3+} , et en présence d'un gros excès de colorant, Hg^{2+} , fournissent une réaction moins sensible: $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{SCN})^-$, ne réagissent pas.

Il n'y a aucun précipité avec $(\text{AsO}_3)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{3-}$, Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , In^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Dans la pratique courante, et notamment en Toxicologie, le dosage de Sb^{3+} pourra donc se faire par la méthode que nous étudions ici, en présence d'arsenic, de plomb, de cuivre; elle sera gênée par le bismuth, s'il se trouve en grosses quantités et sera considérablement empêchée par les ions Sn^{2+} , Sn^{4+} , Mo^{6+} . Nous retrouvons, de plus, l'action perturbatrice de certains oxydants tels que I_2 , Cl_2 , NO_2 , $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{MnO}_4\text{K})^-$ qui décomposent plus ou moins rapidement le bleu de méthylène.

Ces résultats semblent pouvoir être interprétés en fonction de notre hypothèse, d'après laquelle la liaison colorant-

antimoine s'établit à la suite de la fixation de deux électrons sur le cation Sb^{5+} .

En effet, les ions gênants possèdent plusieurs degrés de valence, comme nous l'indiquent le tableau suivant:

<u>Ions gênants</u>	<u>Formule possible du complexe</u>	<u>Valence de l'ion au départ</u>
Sn^{4+}	Colorant $\longrightarrow$ Sn^{2+}	Sn^{4+}
Bi^{5+}	Colorant $\longrightarrow$ Bi^{3+}	Bi^{5+}
Hg^{2+}	(parfois) Colorant $\longrightarrow$ Hg	Hg^{2+}
Mo^{6+}	Colorant $\longrightarrow$ complexe contenant un ion molybdeux.	$(\text{Mo})^{6+}$

Cependant, un tel complexe ne se forme pas avec $(\text{AsO}_4)^{3-}$. L'ion vanadium qui possède plusieurs degrés d'oxydation ne précipite pas. Les autres ions ne précipitant pas, ont une valence constante ou bien ne peuvent échanger à la fois les deux électrons nécessaires à l'établissement de la liaison semi-polaire.

b) Sensibilité de la réaction:

Le précipité bleu-noirâtre qui apparaît lorsqu'on traite le cation Sb^{5+} , obtenu par oxydation de Sb^{3+} , par la solution de bleu de méthylène, ne se remarque pas très facilement. Il est en effet masqué par l'excès indispensable de colorant.

Cependant, le précipité peut être mis en évidence en laissant reposer le mélange, ou encore par centrifugation.

Nous avons cherché à déterminer la sensibilité de la réaction avant de passer à l'étude du dosage de l'antimoine.

Le précipité se forme encore, et peut être recueilli par centrifugation pour un poids d'antimoine de $20\mu\text{g}$, soit une prise d'essai de $0,5\text{ cm}^3$ de solution de Cl_3Sb à $0,1\text{ g}$ pour 1000 . Nous avons donc une concentration limite (C.L.) égale à $0,1$ pour 1000 , et une perceptibilité limite égale à $20\mu\text{g}$.

En conclusion, la réaction que nous employons ne constitue donc pas une méthode commode de recherche de l'antimoine, en analyse qualitative courante. Le précipité n'est pas très facilement décelable au sein de la liqueur colorée, et, d'autre part, sa spécificité n'est pas sélective puisque toute trace d'étain risque de fausser une appréciation.

4) Application au dosage volumétrique de l'antimoine, par décoloration du bleu de méthylène qui lui est combiné.

Après avoir étudié les conditions de formation du complexe (antimoine-bleu de méthylène), et déterminé la formule de ce dernier, nous avons essayé de le dissoudre dans l'alcool à 60° , et de doser le colorant par la solution titaneuse, comme nous l'avons indiqué dans la seconde partie de ce travail. La correspondance entre les ions Ti^{3+} et l'antimoine est facile à calculer:

Puisque un atome d'antimoine est combiné à une molécule-g de colorant, et qu'un ion Ti^{3+} correspond à une demi-molécule-g de bleu de méthylène;

$$1 \text{ Ti}^{3+} = \frac{1 \text{ bleu de méthylène}}{2} = \frac{1 \text{ antimoine}}{2} \quad \text{soit}$$

1 cm^3 de solution titaneuse $0,01\text{N} = 0,609\text{ mg}$ d'antimoine.

Nos premiers essais nous ont donné des résultats aberrants: à tel point que nous pensions parfois doser, non seulement le colorant, mais en plus une partie de l'antimoine.

a) L'antimoine contenu dans la solution hydro-alcoolique du complexe, peut-il intervenir dans le dosage?

Les ions titaneux peuvent être oxydés par l'antimoine si ce dernier est à l'état pentavalent. Or, nos essais précédents tendent à montrer au contraire que l'antimoine existe dans le complexe sous forme d'ion Sb^{3+} . Pour tirer au clair ce phénomène, nous avons étudié le potentiel d'oxydo-réduction des solutions contenant le complexe (antimoine-colorant), par comparaison avec des mélanges:

- Bleu de méthylène + Cl_3Sb
- Bleu de méthylène + Cl_5Sb

1°) Etude potentiométrique de mélanges Antimoine-Bleu de méthylène:

Le potentiel d'oxydo-réduction du cation Sb^{5+} n'est bien défini qu'en milieu fortement acide et, plus précisément en milieu chlorhydrique (LINGANE et AUERBACH) (40). En effet, ce sont les chloro-complexes de Sb^{5+} qui sont dissociés. En milieu ClH 5N, LINGANE (40), BRINTZINGER(7), donnent une valeur de 600 à 680 mV, avec des solutions 0,1N d'antimoine pentavalent. Nous avons enregistré les variations de la force électromotrice des mélanges suivants:

- Cl_3Sb + Bleu de méthylène à I pour 1000.
- Cl_5Sb + Bleu de méthylène à I pour 1000.

- Complexe (Sb - Bleu de méthylène), dissous extemporanément dans l'alcool à 60° et immédiatement additionné d'acide.

Ces mélanges sont réalisés en milieu ClH 5ⁿ et sont dosés par les ions Ti^{3+} jusqu'à décoloration complète. Les deux premiers mélanges sont réalisés de telle sorte que le complexe ne se forme pas. Nous partons, en effet, de 3,87 mg d'antimoine et d'une quantité faible de colorant (2 mg), quantité susceptible de ne précipiter qu'une très faible partie du métalloïde. Les résultats sont reproduits dans le diagramme N° 3.

Ce diagramme (page 57^{bis}) nous indique que la force électromotrice du mélange Sb⁵⁺ - Bleu de méthylène est égale à 720 mV, dans les conditions opératoires.

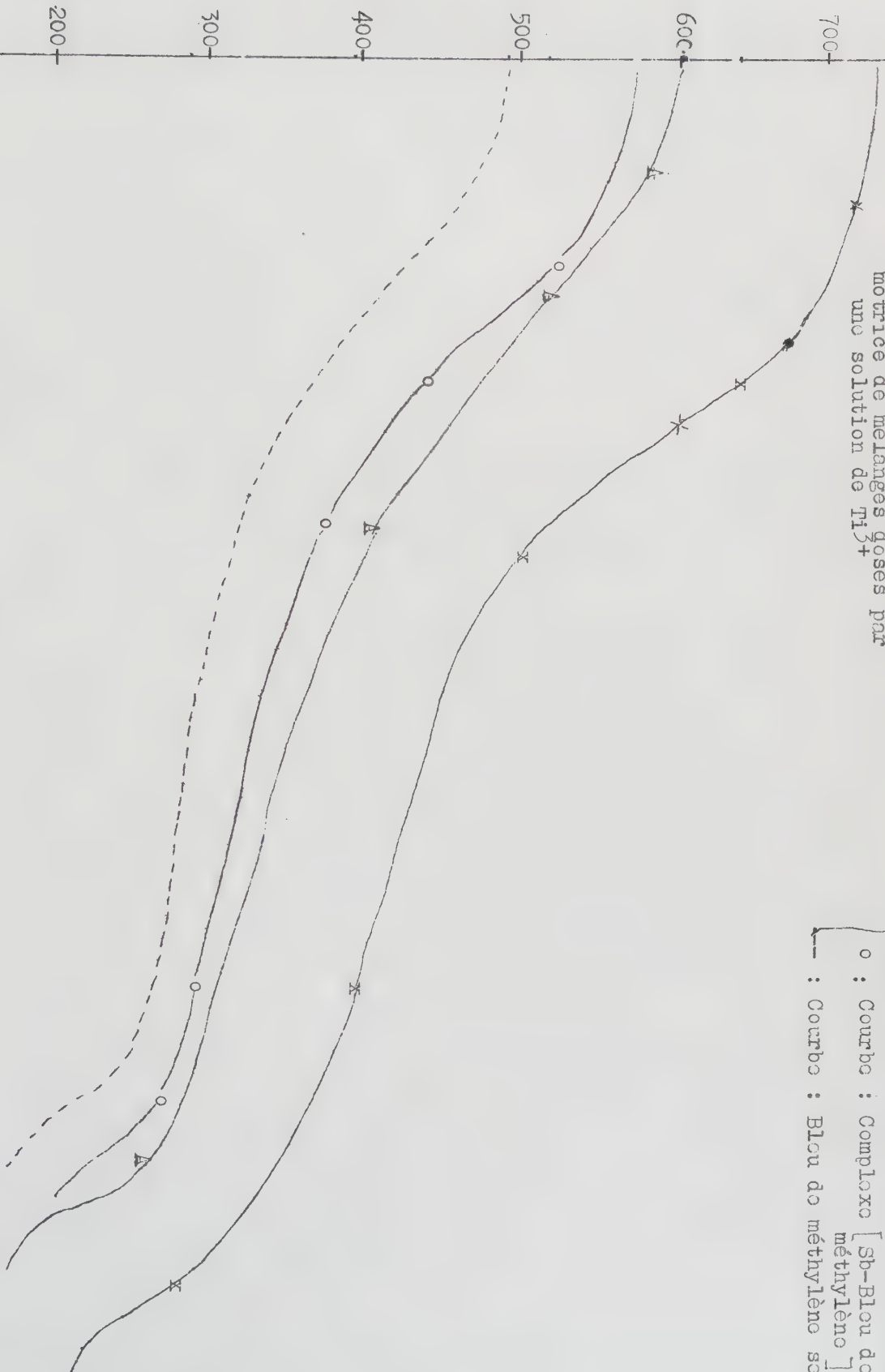
L'antimoine pentacoordiné est réduit le premier et le point d'inflexion est situé aux environs de 500 mV. Puis le colorant est réduit, comme nous l'avons montré page 32, la décoloration étant terminée pour une force électromotrice égale à 280 mV.

Le mélange Sb³⁺ - Bleu de méthylène correspond au départ à une force électromotrice égale à 570 mV; dans ces conditions, seul le bleu de méthylène est réduit. D'ailleurs, la bibliographie montre que l'ion Sb³⁺ ne peut être réduit par l'ion Ti^{3+} , car l'équilibre Sb^{3+}/Sb^0 correspond à une force électromotrice comprise entre - 200 et - 290 mV, alors que le potentiel de l'ion Ti^{3+} en milieu acide est très légèrement positif.

Force électromotrice
(millivolts)

Diagramme n°3.

Variation de la force électro-
motrice de mélanges dosés par
une solution de Ti^{3+}



x : Courbe Sb^{5+} - Bleu de méthylène
 A : Courbe Sb^{3+} - Bleu de méthylène
 o : Courbe : Complexo [Sb-Bleu de méthylène]
 - : Courbe : Bleu de méthylène seul.

100 200 300 400 500 600 700

0,2 0,4 0,75 1,0 1,5 1,8 2,0

2cc Solution de Ti^{3+} (cm³)

Le complexe (Antimoine-Bleu de méthylène) nous fournit une courbe dont l'allure est très proche de la courbe donnée par le mélange Cl_3Sb - colorant. Le départ est situé aux environs de 550 mV: on ne doit doser, dans ces conditions, que le colorant.

Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle l'antimoine est bien à l'état trivalent dans le complexe que nous étudions. (Voir page 41).

2°) Dissociation partielle du complexe (Antimoine - Bleu de méthylène lorsque celui-ci est dissous dans l'alcool à 60°.

Une telle dissociation semble en effet avoir lieu, lorsque nous n'ajoutons pas immédiatement d'acide chlorhydrique à la liqueur hydro-alcoolique obtenue.

Dans nos manipulations, le complexe est dissous à une température voisine de 50°C dans l'alcool à 95°, et la solution est ensuite complétée à un volume connu avec de l'eau distillée bouillie. La solution hydro-alcoolique obtenue, dont le titre alcoolique est voisin de 60°, est analysée au bout de temps variables. Nous ajoutons au moment de la mesure, une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour être en milieu $\text{ClH } 5n$ et mesurons le potentiel d'oxydo-réduction comme nous l'avons fait précédemment. Les résultats sont les suivants:

<u>Temps au bout duquel est effectuée la mesure.</u>	<u>Force électromotrice</u> (en mV)
30 minutes	+ 520
3 heures	+ 620
12 heures	+ 590 - 600
36 heures	+ 680

Il semble bien y avoir une dissociation partielle, progressive, du complexe en présence d'alcool à 60°C, et, dans ce cas, libération d'une certaine quantité d'antimoine pentavalent, qui peut interférer dans le dosage titanométrique du bleu de méthylène. L'addition d'acide chlorhydrique, au moment où la mesure est faite, ne semble pas pouvoir empêcher cette dissociation partielle. Signalons, en outre, que l'addition de chlorure de sodium préconisée par les auteurs dans le but de faciliter les dosages, ne modifie en aucune façon la force électromotrice de la solution. Un résultat identique est obtenu lorsque nous modifions la température de la solution: BRINTZINGER (7) effectuait de telles mesures à 80°C, afin d'augmenter le potentiel rédox de Sb^{5+} . Nos mesures sont identiques quelle que soit la température, à condition d'employer le correcteur de température fonctionnant avec le potentiomètre Radiometer, afin d'obtenir une mesure électrométrique qui soit correcte.

3°) Dosage volumétrique de la solution hydro-alcoolique contenant le complexe.

S'il y a effectivement dissociation partielle du complexe (antimoine-bleu de méthylène), en présence d'alcool à

60°C, nos dosages doivent être erronés par excès, puisqu'aus-
si bien nous dosons tout le bleu de méthylène préalablement
combiné à l'antimoine, ainsi qu'une certaine quantité de
 Sb^{5+} , réductible par l'ion Ti^{3+} . Nos dosages nous donnent
en effet des chiffres beaucoup trop forts, et l'erreur par
excès s'accroît avec le temps, comme le montrent les chif-
fres ci-dessous:

<u>Antimoine mis en expérience</u> <u>dans l'essai (en mg)</u>	<u>Antimoine dosé au bout de:</u>		
	<u>30 minutes</u>	<u>3 heures</u>	<u>2 jours</u>
2,74	3,10	4	4,88 - 5
"	2,95	3,20	-
"	2,93	3,30	5,02
"	2,98	3,86	4,70
"	3	3,45	-
5,48	8,26	8,30	9,00
8,22	9,35	9,70	9,70
"	8,75	9,44	-
0,55	0,60	0,80	0,88
1,09	1,30	1,67	1,67

Devant ces résultats, il nous semble qu'il y a trois
solutions possibles:

I - Essayer de dissocier la totalité du complexe, afin de
doser à la fois l'antimoine et le colorant. Nous n'avons pu
obtenir ce résultat, même en effectuant les dosages au bout
de temps relativement longs.

2- Doser le mélange potentiométriquement, et déduire du
nombre de cm^3 employés le volume de solution titaneuse versée
avant que la force électromotrice atteigne + 480 mV., c'est-à-

dire au moment où seul Sb^{5+} a été réduit. Effectivement grâce à ce procédé, nous obtenons un dosage correct du bleu de méthylène. Mais ce procédé nous semble délicat et trop compliqué.

3 - Complexer la petite quantité d'antimoine pentacoordiné libéré par dissociation du complexe. Nous avons surtout essayé cette méthode, en employant comme complexant du tartrate de sodium ou du fluorure de sodium. Nos résultats seront décrits dans le paragraphe C, page 63 .

Auparavant, il nous faut étudier l'influence des lavages sur le complexe, lavages qui sont susceptibles de fausser les résultats en provoquant une hydrolyse du complexe (Antimoine - Bleu de méthylène).

b) Influence des lavages du complexe sur l'hydrolyse de ce dernier:

Le complexe (antimoine-bleu de méthylène) subit également une dissociation partielle sous l'influence des lavages que nous effectuons pour éliminer l'excès de colorant. Les résultats suivants sont obtenus en dosant le bleu de méthylène aussitôt après dissolution du complexe, afin d'éviter autant que possible la dissociation de l'antimoine. Ils sont erronés lorsque les lavages sont effectués en milieu peu acide. Au contraire, la dissociation du complexe est très faible lorsque nous lavons le précipité avec une solution d'acide chlorhydrique titrant au moins 1 pour 100. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 10. Ils nous

indiquent que seul un acide fortement dissocié, tel ClH , empêche l'hydrolyse du complexe, alors qu'en milieu tartrique ou acétique, la dissociation semble importante.

- TABLEAU N° 10 -

Influence des lavages du précipité sur le dosage de

l'antimoine.

<u>Solution employée pour lavage :</u>	<u>Quantité d'antimoine en expérience (en mg)</u>	<u>Quantité d'antimoine retrouvée (en mg)</u>
Pas de lavage	2,70	3,15
"	2,70	3,30
1 lavage (15 à 20 cm^3 d'eau)	1,84	1,33
"	0,92	0,73
2 lavages (30 à 40 cm^3 d'eau)	0,92	0,49
"	2,70	1,89 - 1,76
"	2,70	2,14 - 2,15
"	2,70	2,00 - 2,23
3 lavages (60 à 100 cm^3 d'eau)	1,84	0,71 - 0,91
Acide tartrique: (30 cm^3 de solution à 3 pour 1000 dans l'eau distillée)	2,70	2,54 - 2,54
"	2,70	2,44 - 2,63
"	1,84	1,67
Acide acétique (30 cm^3 de solution à 1 pour 100 dans l'eau distillée)	1,90	1,58
Acide chlorhydrique (en solution à 0,5 pour 100)	2,70	2,72-2,88-2,93 <u>moyenne: 2,84</u>
Acide chlorhydrique (en solution à 1 pour 100)	2,70	2,59 - 2,72 2,63 - 2,79 2,63 - 2,72 2,68 - 2,79 <u>moyenne: 2,71</u>
-	-	

- TABLEAU N° 10 - (suite)

<u>Solution employée pour lavages</u>	<u>Quantité d'antimoine en expérience (en mg)</u>	<u>Quantité d'antimoine retrouvé (en mg)</u>
Acide chlorhydrique (en solution à 12 pour 100 soit dilué au 1/3)	2,72	2,72 - 2,79
-	-	2,63 - 2,72
		2,72 - 2,72
		<u>moyenne : 2,73</u>

En conclusion, lors de nos précipitations du complexe (antimoine - bleu de méthylène), nous effectuerons tous nos lavages avec une solution d'acide chlorhydrique titrant au moins 1 pour 100. Le précipité, recueilli dans des tubes à centrifugation de 25 cm³, sera additionné du minimum de solution acide. Généralement, deux lavages suffisent pour éliminer l'excès de colorant, chaque lavage étant effectué avec 8 à 10 cm³ d'acide dilué. Ces lavages sont indispensables, sinon, comme le montre la première ligne du tableau n° 10, nous obtenons des résultats trop élevés, le bleu de méthylène n'ayant pas été totalement éliminé.

6) Emploi de substances complexant le cation Sb⁵⁺.

Nous avons vu que la dissociation du complexe (antimoine- colorant) libère une petite quantité de Sb⁵⁺, qui interfère dans les dosages titanométriques du bleu de méthylène. Nous avons cherché à complexer le cation Sb⁵⁺, afin de rendre possible le dosage volumétrique du colorant.

1°) Emploi du tartrate acide de sodium.

Nous ajoutons 10 cm³ de solution de tartrate acide de sodium à 5 pour 100, à notre prise d'essai contenant 7,74 mg

de Sb^{5+} , et 1 mg de bleu de méthylène.

Les dosages nous donnent, exprimés en bleu de méthylène, 7 mg de substance réduite par Ti^{3+} .

En l'absence de tartrate, la même prise d'essai nous donne: 8,37 mg de substance réduite.

L'ion tartrique ne dissimule donc pratiquement pas le cation Sb^{5+} à l'action des ions Ti^{3+} , et le dosage du bleu de méthylène seul est impossible dans ces conditions.

2°) Emploi du fluorure de potassium:

Nous employons ce sel en solution à 30 pour 100 et obtenons des résultats rassemblés dans le table n° II.

En consultant les chiffres indiqués dans ce tableau, nous voyons que le fluorure de potassium complexe le cation Sb^{5+} , de telle façon que ce dernier n'est plus réductible par les ions Ti^{3+} . Nous obtenons le même pourcentage d'erreur en l'absence d'acide chlorhydrique, la prise d'essai étant alors à pH égal à 4,2.

D'autre part, il semble nécessaire d'ajouter toujours à la prise d'essai un excès important de fluorure de potassium, de façon à complexer la quantité de cation Sb^{5+} libéré par hydrolyse. La littérature (~~Erased~~) (14) montre d'ailleurs qu'il se forme dans ces conditions un anion (Sb F_5) très stable.

./...

- TABLEAU N° II -

Dosage du bleu de méthylène, en présence du cation Sb^{5+}
complexé par le fluorure de potassium.

Quantité de FK (en g)	Quantité de Sb^{5+} (en mg)	ClH pur (en cm^3)	Bleu de méthylène expérimental (en mg)	Bleu de méthylène dosé (en mg)	Pourcentage de Sb^{5+} dosé
3	7,74	2	4,90	5,20	1,30
3	7,74	2	1,00	1,20	1,00
3	7,74	0	4,70	4,60	0
3	7,74	0	4,70	4,85	0,65
1,50	2,74	0	8,41	8,59	2,00
1,50	2,74	0	8,41	8,55	1,60
2	2,74	0	8,41	8,35	0
2	2,74	0	8,41	8,39	0
1,50	1,09	0	3,34	3,40	1,40
1,50	1,09	0	3,34	3,32	0

3°) Essais de dissolution du complexe dans une solution
de fluorure de potassium:

Devant ces résultats, et afin d'empêcher une dissociation du complexe, en milieu hydro-alcoolique, nous avons cherché à dissoudre ce dernier directement dans le fluorure de potassium, afin d'éviter toute manipulation inutile. Des solutions de fluorure à différents titres (5g, 20g, 50g pour 100) ou des mélanges tels que:

(Fluorure de potassium : 4g,) Alcool à 95° 5 cm^3 (Eau distillée bouillie 15 cm^3	(Fluorure de potassium:) à 40 pour 100. 70 cm^3 (Alcool à 95° 30 cm^3
--	--

nous ont donné de mauvais résultats: la dissolution du complexe est difficile ou incomplète. De plus, en présence d'une grosse quantité de fluorure en phase aqueuse, on observe une séparation de la liqueur en deux couches: le moins dense est formé d'une solution alcoolique de complexe; l'autre est une solution aqueuse de fluorure. ZHDANOV et SARKAZOV (64) avaient déjà montré que F^-NH_4 diminue la solubilité de l'alcool éthylique dans l'eau.

C'est ainsi que nos résultats comportent une erreur par défaut: Dans trois essais notamment, nous avons mis en expérience, 1,837 mg d'antimoine.

- Dans le premier cas, le précipité a été dissous dans une solution de fluorure de potassium à 50 pour 100. Le dosage titanométrique du colorant nous a permis de doser 1,325 mg d'antimoine.

- Dans le deuxième essai, nous avons retrouvé 1,54 et 1,75mg d'antimoine, la dissolution étant effectuée avec une solution aqueuse de fluorure de potassium en présence d'alcool à 95°.

- Enfin, la dissolution du complexe, dans une troisième série de dosages, est effectuée avec de l'alcool à 60°. Nous ajoutons, au moment du dosage, 10 cm³ de fluorure de potassium en solution à 20 pour 100. Dans ce cas, nos dosages nous ont donné 1,82 - 1,85 - 1,86 mg d'antimoine.

C'est pourquoi, dorénavant, nous nous contenterons de dissoudre le précipité (antimoine-bleu de méthylène), correctement lavé, dans l'alcool à 95°, de compléter la solution à 100 cm³ avec de l'eau distillée fraîchement bouillie et

refroidie, et d'ajouter à la prise d'essai, pour un poids d'antimoine voisin de 0,5 mg, 10 cm³ de solution aqueuse de fluorure de potassium à 10 pour 100, au moment du dosage. Ces conditions opératoires nous donnent des résultats satisfaisants.

Toutes ces considérations nous permettent de préciser le mode opératoire correct et complet du dosage de l'antimoine.

d) Mode opératoire du dosage indirect de l'antimoine:

A la prise d'essai de dérivé antimonieux, contenant entre 0,5 et 6 mg d'antimoine, nous ajoutons la quantité d'acide chlorhydrique pur Prolabo, nécessaire pour avoir finalement une concentration du mélange égale à 4ⁿ. Nous versons avec précaution quelques cm³ d'une solution de nitrite de sodium à 3 pour 1000, ce qui produit un dégagement de vapeurs rutilantes. Après addition de 3 à 5 cm³ d'une solution d'urée à 1 pour 1000, nous portons le mélange à une température voisine de 50°C, en ayant soin de chauffer lentement le bécher. Après refroidissement aux environs de 30°C, nous ajoutons une quantité déterminée de solution de bleu de méthylène à 1 pour 1000, à raison de 40 cm³ de solution par centigramme d'antimoine. L'addition du colorant se fait par fraction de 10 ou 20 cm³ selon le cas, et nous avons soin d'agiter à chaque fois le mélange ainsi obtenu. La précipitation se fait dès l'addition de colorant et elle devient rapidement quantitative.

Le mélange est aussitôt versé dans des tubes à centrifugation.

gation de contenance 25 cm³ et de forme cônique. Lorsque ces tubes sont humides, nous avons remarqué qu'un léger film de précipité se déposait le long des parois; il est alors nécessaire d'ajouter, au moment de la précipitation, une goutte d'alcool octylique ou de "Teepol". Nous centrifugeons ensuite 20 minutes à 6000 tours/mn. Après avoir rejeté le liquide surmontant le précipité, nous versons dans chaque tube 8 à 10 cm³ d'acide chlorhydrique dilué au 1/3, le précipité est remis en suspension à l'aide d'un petit agitateur en verre dont l'extrémité est effilée de façon à mieux atteindre les particules déposées. Nous effectuons de cette manière deux lavages, et centrifugeons chaque fois à la même vitesse que précédemment.

La dernière eau de lavage rejetée, nous versons dans chaque tube 5 cm³ d'alcool à 95° et, à l'aide d'un agitateur effilé, dissolvons le précipité formé. Nous laissons reposer quelques minutes et décantons le liquide surnageant dans un matras jaugé de 100 cm³. Le précipité est ainsi dissous par décantations successives dans l'alcool à 95°, employé par portion de 5 cm³. Lorsqu'il subsiste quelques grains non dissous, les tubes sont placés sur un petit support métallique et, après addition d'une petite quantité de solvant, portés au Bain-Marie à 50°C. La dissolution des dernières parcelles de précipité est rapide dans ces conditions. Le matras jaugé est finalement complété avec de l'eau distillée fraîchement bouillie, et le dosage titanométrique est effectué sur une prise d'essai appropriée.

Dans un bécher de 125 cm³, nous mesurons 10 ou 20 cm³ de solution alcoolique puis, selon le cas, 5 à 10 cm³ de solution de fluorure de potassium à 20 pour 100 dans l'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie. Cette eau aura été portée à ébullition pendant 20 mn, et ne servira qu'aux dosages effectués dans la demi-heure qui suivra.

La burette automatique étant au zéro, et son extrémité inférieure au contact de la solution à doser, nous faisons dégager du CO₂ sous pression pendant 5 mn avant le début du dosage; ce dégagement étant poursuivi pendant toute la manipulation. Nous faisons écouler la solution de Ti³⁺, de façon continue et très lentement. Nous avons déjà signalé (page 30) que l'addition de 1 cm³ de solution réductrice devait durer 10 mn environ. D'autre part, le volume employé ne doit pas dépasser la contenance du tube gradué de la burette automatique, car le remplissage de ce tube nécessite l'arrivée du gaz carbonique dans la burette et interrompt par conséquent le barbotage de ce gaz dans la prise d'essai, provoquant une erreur par excès. Lorsque la solution devient incolore, le dosage est terminé. L'addition d'une goutte supplémentaire de solution réductrice, produit une coloration rose-violacée au sein de la liqueur décolorée et donne généralement un résultat erroné par excès.

Les résultats des dosages sont exprimés en antimoine, en sachant que:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ litre de solution de } \text{Ti}^{3+} 0,01\% = \frac{1 \text{ atome-g de Sb}}{200} = \frac{1 \text{ molécule-g de bleu de méthylène}}{200} \\
 & 1 \text{ cm}^3 \text{ de solution de } \text{Ti}^{3+} 0,01\% = 0,609 \text{ mg d'antimoine.}
 \end{aligned}$$

Il est nécessaire d'étalonner chaque jour, après chaque série de dosages (environ toutes les 4 h) la solution de Ti^{3+} par rapport à une solution Fe^{3+} 0,01ⁿ exacte. Nous avons indiqué la technique de vérification page 20 . Les résultats des dosages d'antimoine dans ces conditions, sont groupées dans le tableau n° 12.

- TABLEAU N° 12 -

RESULTATS DES DOSAGES D'ANTIMOINE EN SOLUTION PURE.

<u>Quantité d'antimoine en expérience (en mg)</u>	<u>Résultats des dosages (en mg)</u>	<u>Ecart quadratique moyen.</u>
0,055	{ 0,052 0,047	
0,109	{ 0,098	
-	{ 0,102 - 0,103	
-	{ 0,107 - 0,107	0,0069
	{ 0,106	
0,274	{ 0,206 - 0,260	
-	{ 0,212 - 0,214	
-	{ 0,255 - 0,268	0,040
-	{ 0,293 - 0,298	
0,548	{ 0,488 - 0,500-0,520	
-	{ 0,535	
-	{ 0,520 - 0,537	0,0357
-	{ 0,560 - 0,580-0,580	
0,731	{ 0,704 - 0,710	
-	{ 0,720 - 0,730	
-	{ 0,780 - 0,782	0,0354
1,090	{ 1,040 - 1,040	
-	{ 0,965 - 0,970	0,107
1,827	{ 1,813 - 1,813	
-	{ 1,790 - 1,934-1,980	
-	{ 1,770 - 1,770	
-	{ 1,736 - 1,790	

- TABLEAU N° 12 - (suite)

Résultats des Dosages d'Antimoine en solution pure.

<u>Quantité d'antimoine en expérience(en mg)</u>	<u>Résultats des dosages (en mg)</u>	<u>Ecart quadratique moyen</u>
1,827	{ 1,720 - 1,790	0,0812
-	{ 1,800 - 1,820 - 1,870	
-	{ 1,905 - 1,955 - 1,970	
2,740	{ 2,72 - 2,72 - 2,88	0,052
-	{ 2,79 - 2,79	
-	{ 2,63 - 2,72 - 2,72	
-	{ 2,72 - 2,77 - 2,77	
-	{ 2,63 - 2,70	
-	{ 2,70 - 2,73	
-	{ 2,73 - 2,74 - 2,76	
-	{ 2,69 - 2,73 - 2,76	
-	{ 2,80 - 2,80 - 2,88	
-	{ 2,71 - 2,75	0,212
3,290	{ 3,12 - 3,15	
-	{ 3,05 - 3,12	
5,480	{ 5,50 - 5,57 - 5,63	0,125
-	{ 5,35 - 5,35	
-	{ 5,35 - 5,44 - 5,63	
-	{ 5,33 - 5,37	
6,58	6,20 - 6,61	
8,22	6,50	
-	9,35	
10,96	28,40	

Ces chiffres nous montrent que la méthode mise au point a une bonne précision pour des poids d'antimoine compris entre 0,1 et 7 mg. Lorsque nous avons des chiffres en nombre suffisant, nous avons voulu calculer l'écart quadratique moyen correspondant à chaque quantité d'antimoine mis en expérience. Cet écart moyen, appelé encore Standart Deviation, nous donne une idée correcte de l'erreur effectuée sur une quantité déterminée d'antimoine.

e) Conclusions.

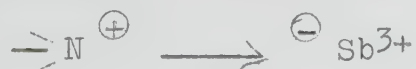
Nous avons cherché à rendre quantitative la précipitation des complexes (antimoine-colorant), afin de doser correctement l'antimoine en appréciant la quantité de colorant qui lui est associée.

La précipitation de l'antimoine, oxydé extemporanément à l'état pentacoordiné, en présence de vert malachite, de violet hexaméthylé ou de bleu de méthylène, a été étudiée. Elle est obtenue dans des conditions déterminées et reproductibles, en milieu $\text{ClH } 4\text{N}$.

Le précipité ne contient que le cation et le bleu de méthylène. Il est soluble dans l'alcool éthylique dilué.

Seuls les ions Sn^{4+} , Hg^{2+} , Bi^{5+} et $(\text{Mo})^{6+}$ donnent des réactions comparables, le cation Sn^{4+} étant le plus gênant.

Le complexe contient une molécule-g de colorant pour un atome-g d'antimoine et il est logique d'admettre la formation d'une liaison semi-polaire au sein de ce complexe:



Nous avons ensuite étudié plus spécialement le complexe (antimoine - bleu de méthylène), car ce colorant se dose facilement par titanométrie. Ce complexe tend à se dissocier lentement en milieu hydro-alcoolique, ou sous l'influence de lavages effectués en milieu trop peu acide.

Cette hydrolyse libère de petites quantités de cation Sb^{5+} , comme nous le montrent les mesures électrométriques. Cette libération d'antimoine pentacoordiné gêne nos dosages, puisque ce cation est dosé par la solution titaneuse. Nous avons employé le fluorure de potassium afin de complexer Sb^{5+} .

Dans ces conditions, le dosage titanométrique du bleu de méthylène, uni à l'antimoine au cours de la précipitation initiale, est correct et nous permet une évaluation facile de ce métalloïde.

La méthode est relativement rapide; elle est susceptible de déterminer des poids d'antimoine compris entre 0,1 et 7 mg, les dosages comportant une erreur moyenne de l'ordre de ± 4 pour 100.

- QUATRIEME PARTIE -

=====

APPLICATION DE NOTRE METHODE AU DOSAGE DE L'ANTIMOINE
EN MILIEU COMPLEXE

Après avoir mis au point une technique permettant de doser l'antimoine grâce à la réduction du bleu de méthylène qui est combiné à cet élément, nous avons cherché à appliquer cette méthode au dosage de l'antimoine:

- dans certains alliages
- en milieu biologique

A) Dosage de l'antimoine dans les alliages:

Nous avons vu, dans la deuxième partie de ce travail, page 51), que l'étain est un métal qui interfère le plus fortement dans notre méthode. Au contraire, le bismuth ne gêne le dosage que lorsqu'il est présent en quantité relativement importante, le plomb et l'arsenic ne gênent pas. Nous avons choisi des alliages contenant une grosse proportion d'étain afin de mettre au point une méthode de séparation qui puisse s'appliquer à tous les types d'alliages. Les alliages Anti-friction "Synovia N° 0" et "Synovia Marine n° I"^{*} nous ont semblé convenir. Leur composition, donnée par le fabricant, est la suivante:

* Nous remercions les Etablissements HAMELLE et Cie de la complaisance qu'ils ont eue en nous faisant parvenir ces alliages.

	Alliage n° 0	Alliage n° I
<u>Antimoine</u>	<u>4 pour 100</u>	<u>8 pour 100</u>
<u>Etain</u>	92 pour 100	84 pour 100
<u>Plomb</u>	traces	traces
<u>Cuivre</u>	traces	traces
<u>Arsenic</u>	0	0

Nous étudierons successivement:

1°) Les méthodes permettant l'attaque et la dissolution de l'alliage.

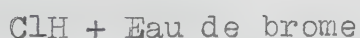
2°) Les méthodes de séparation de l'étain et de l'antimoine.

3°) Le dosage proprement dit de l'antimoine.

1°) Attaque et dissolution de l'alliage:

On sait que l'antimoine métalloïdique est difficilement soluble dans l'acide nitrique, qu'il se dissout dans l'acide sulfurique concentré (voir CHARLOT, page 386 (9) et PASCAL 4 pages 32 et seq) (51). Plus exactement, l'acide nitrique transforme l'étain en acide métastannique insoluble dans l'acide nitrique dilué, et l'antimoine en acide antimonique peu soluble (TREADWELL, pages 218 et 278)(58). L'acide nitrique ne permet donc pas une séparation de l'antimoine et de l'étain.

Aussi les auteurs emploient-ils des solvants contenant un oxydant:



Certains utilisent en plus un sel permettant de former

avec l'antimoine un complexe soluble: NO_3H + Tartrate (CHARLOT, pages 379-387)(9). Mais de tels mélanges forment des composés nitreux ou des oxydes d'halogène et, de plus, transforment l'antimoine en dérivés antimoniques. La précipitation ultérieure de l'antimoine par le bleu de méthylène risque d'être gênée comme nous l'avons montré page 45.

Effectivement lorsque nous traitons 1 g d'alliage réduit en copeaux, par 20 cm^3 d'acide nitrique, en présence de 5 g de tartrate acide de sodium, au bain-marie bouillant, nous obtenons une liqueur qui ne précipite pas dans les conditions habituelles de notre dosage.

Nous avons alors essayé de traiter l'alliage par l'acide sulfurique concentré, comme le préconise CHARLOT (pages 280-286)(9) et DETMAR et Van der VELDE (14). Nous avons, d'autre part, remarqué que l'addition de sulfate acide de potassium accélère la dissolution. Nous employons alors la technique suivante:

Dans un matras de Kjeldahl de 50 cm^3 , nous introduisons 1 g d'alliage finement divisé, 1 g de sulfate acide de potassium et 20 cm^3 d'acide sulfurique de densité égale à 1,83. Nous chauffons au bain de sable jusqu'à cessation de dégagement gazeux. La dissolution est en général terminée au bout d'une heure, la température du bain de sable étant comprise entre 200 et 250°C.

La liqueur se présente sous forme d'une suspension blanchâtre, surmontant un précipité blanc. Nous ajoutons,

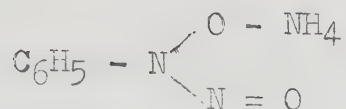
en refroidissant, 40 à 50 cm³ d'eau distillée, puis le minimum d'acide chlorhydrique dilué nécessaire pour dissoudre le précipité formé. Pour ce faire, nous employons 20 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/3 et portons quelques instants à douce température. La solution est versée dans un matras jaugé de 100 cm³ et complétée avec de l'eau distillée. Elle se présente sous forme d'une liqueur limpide, très légèrement colorée en bleu par les traces de cuivre contenu dans l'alliage. La liqueur est parfois opalescente, les particules en suspension flocculent au fond du matras: elles sont formées d'un peu de sulfate de plomb et de soufre colloïdal, provenant de la réduction d'une petite quantité d'acide sulfurique au moment de l'attaque de l'alliage.

Nous avons vérifié, en employant la Rhodamine B, que l'antimoine se trouve dans cette solution à l'état trivalent. La réduction à la Rhodamine est totalement négative si l'on n'oxyde pas au préalable la prise d'essai par le nitrite de sodium. Ce résultat est important, car une telle solution va nous permettre un dosage correct de l'antimoine, alors que la formation d'une petite quantité de complexe antimonique risquerait de donner une précipitation partielle ou difficile en présence de bleu de méthylène.

2°) Séparation de l'antimoine et de l'étain:

a) Emploi de cupferron:

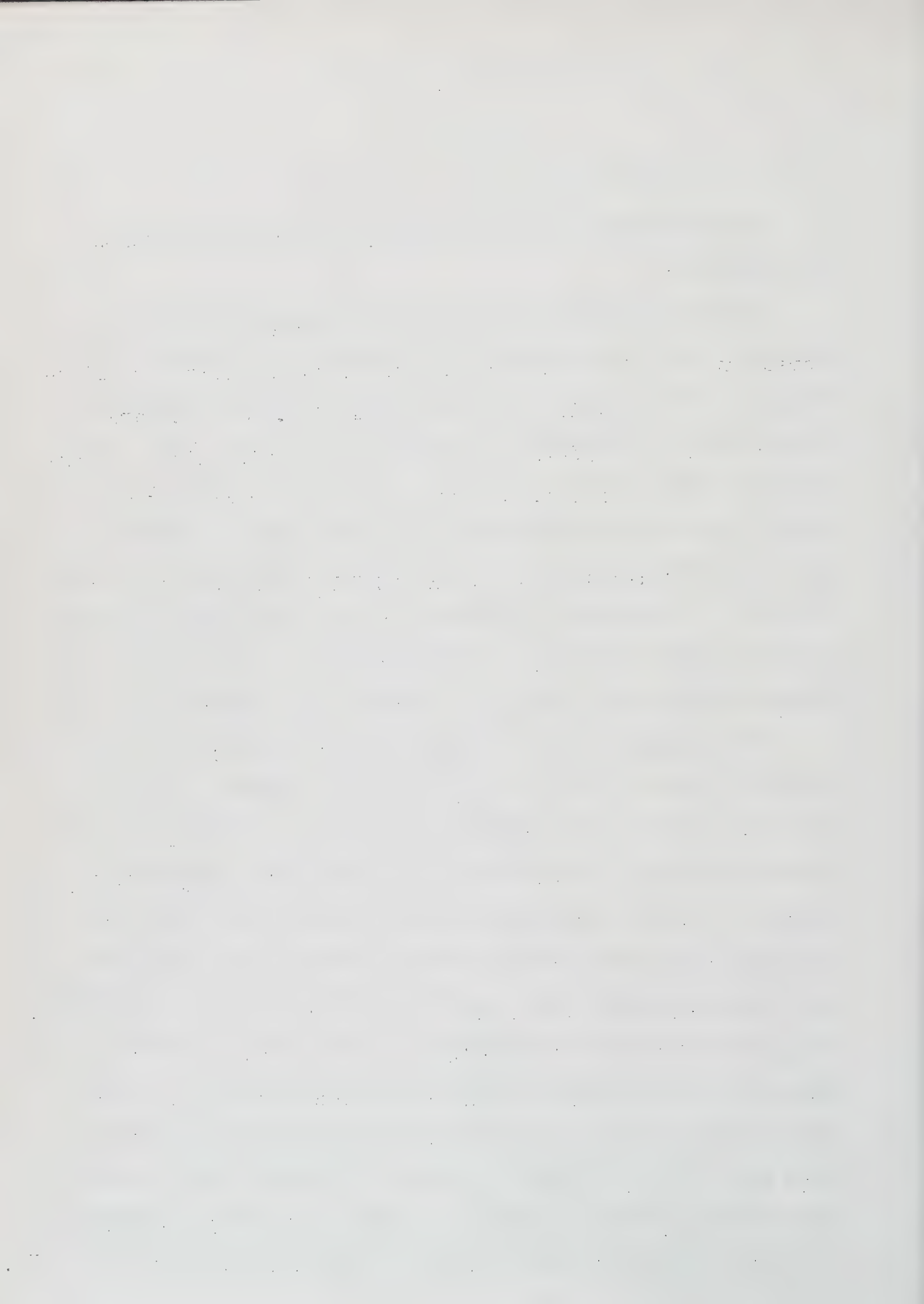
Le cupferron est le sel d'ammonium de la nitroso-phénylhydroxylamine



Il est employé par CHARLOT (page 518)(9) pour séparer Sn^{4+} de Sb^{5+} .

L'étain tétravalent se combine au réactif organique et précipite en milieu neutre ou peu acide. Au contraire, l'antimoine pentacoordiné demeure en solution. Cette séparation exige donc une oxydation préalable de la prise d'essai stanneuse et antimonieuse. En effet, seul le cation Sb^{5+} ne précipite pas avec le cupferron; Sb^{3+} donne avec ce réactif un sel bien cristallisé de formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)^3\text{Sb}$ (PASCAL 4 page 30)(51). Il est permis de penser à priori que cette oxydation de Sb^{3+} en Sb^{5+} aura des effets néfastes sur la précision des dosages ultérieurs, comme nous l'avons déjà indiqué page 45 .

Nous appliquons la technique décrite par CHARLOT (page 518)(9): Dans un bécher de 250 cm³, nous mesurons 10 cm³ de liqueur provenant de l'attaque sulfurique de l'alliage, 50 cm³ d'eau distillée, et ajoutons 10 à 15 cm³ d'eau oxygénée à 30 volumes. L'excès d'eau oxygénée est détruit par ébullition. La solution est ensuite traitée par l'ammoniaque diluée jusqu'à neutralisation, puis additionnée d'un excès de cupferron, soit 10 cm³ de solution fraîche à 4 pour 100. La solution de réactif a été préparée au moment de l'emploi, en dissolvant par agitation à froid 4 g de cupferron dans 100 cm³ d'eau distillée, et en filtrant la solution obtenue. Cette quantité de réactif ajoutée à l'essai, correspond à 2 fois la valeur théorique nécessaire pour former le complexe (4 cupferron- Sn^{4+}),



ceci à partir de l'alliage contenant 92 pour 100 d'étain. Nous ajoutons quelques gouttes de gélatine à 1 pour 100, pour flocculer le précipité et nous filtrons.

L'antimoine contenu dans le filtrat est traité par le bleu de méthylène, comme il a été dit page 67 .

Les résultats de nos dosages volumétriques sont fortement erronés: Pour l'alliage N° 0, titrant 4 pour 100 d'antimoine, nous trouvons des résultats tels que 42 pour 100.

Même en employant une quantité plus grande de cupferron, afin d'obtenir avec certitude une précipitation totale de l'étain, les dosages nous donnent des valeurs incohérentes.

Nous avons supposé, d'autre part, que l'excès de cupferron réagissait sur le bleu de méthylène. Il n'en est rien: un essai témoin est effectué en mettant en expérience 2,74 mg d'antimoine sous forme d'émétique en solution aqueuse, 10 cm³ de solution de cupferron à 4 pour 100. La précipitation nous donne 2,70 mg d'antimoine retrouvé par décoloration du bleu de méthylène complexé.

Il nous semble, en définitive, que la méthode au cupferron n'est pas applicable à notre technique de dosage, sans doute parce qu'elle exige la transformation préalable de Sb^{3+} en Sb^{5+} . Ce dernier, nous l'avons vu, nous a toujours donné des résultats non reproductibles et fortement erronés. De plus, il n'est pas impossible que l'agent oxydant employé, en l'occurrence l'eau oxygénée, ne puisse être éliminé entièrement; l'eau oxygénée réagit sur le bleu de méthylène et floccule celui-ci.

b) Emploi du fer pulvérulent:

Nous avons alors essayé l'emploi de métaux susceptibles de précipiter l'antimoine, tout en laissant l'étain en solution.

1°) Le cuivre, cité in Pascal (page 31,4) (51), dans la séparation des alliages antimoine - étain - arsinic, déplace effectivement l'antimoine, mais également une partie de l'étain, comme nos essais préliminaires l'ont montré.

2°) Le fer réduit, Prolabo, pur pour analyse, nous a permis au contraire d'obtenir de bons résultats: il précipite progressivement l'antimoine métalloïdique, à partir de la prise d'essai contenant ce cation en milieu chlorhydrique et sulfurique.

Nous avons recherché systématiquement l'antimoine dans la solution traitée par le fer, au bout de temps variables, et avons trouvé que tout ce cation est précipité au bout d'une nuit de contact.

3°) Redissolution du précipité métallique:

Le mélange de fer et d'antimoine précipité recueilli par centrifugation, peut être dissous dans différents acides. Nous avons essayé:

- une attaque par l'acide sulfurique concentré, suivie d'une reprise par l'acide chlorhydrique dilué, selon la technique préconisée par COPPINS et PRICE (II). Nous n'avons pu dissoudre, par cette méthode, qu'une partie du précipité.

- un traitement par l'acide sulfurique concentré addition-

né de sulfate acide de potassium: le résidu salin obtenu est également traité par ClH dilué.

- un traitement par l'acide sulfurique concentré additionné d'acide phosphorique. Seul ce dernier procédé nous a donné des résultats corrects.

a) Dissolution en présence d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, et de sulfate acide de potassium:

Nous constatons, une fois de plus, l'influence néfaste du chlore et de ses produits d'oxydation, sur la précipitation de l'antimoine par le bleu de méthylène. Lorsque nous dissolvons le mélange de fer et d'antimoine dans l'acide sulfurique, puis reprenons le précipité pâteux par l'acide chlorhydrique, la liqueur obtenue, même après une forte ébullition, précipite très facilement par le bleu de méthylène; le colorant est flocculé en totalité.

Enfin, l'addition de nitrite de sodium détermine l'apparition d'une coloration brune correspondant vraisemblablement à un complexe ferroso-nitreux tel que $[\text{Fe}(\text{NO})_2]_n$.

Nos résultats sont alors difficilement reproductibles et parfois ils sont aberrants:

<u>Titre théorique</u> <u>(en antimoine pour 100)</u>		<u>Résultats expérimentaux</u> <u>(en antimoine pour 100)</u>
<u>alliage N° 0</u>	4	4,20 - 4,45 - 19,75
<u>alliage N° I</u>	8	4,76 - 9,52 - 8,17 10,50

Si nous remplaçons le nitrite de sodium par le sulfate

cérique, afin d'obtenir l'oxydation de Sb^{3+} en Sb^{5+} au moment de la précipitation par le colorant, en espérant éviter ainsi la formation de complexes nitreux, nos résultats ne sont pas meilleurs. De toute façon, il doit se former des produits d'oxydation du chlore lorsque nous chauffons ClH en présence de fer et de sulfate de fer; ces produits, dont nous avons facilement décelé l'odeur, gênent considérablement nos précipitations.

b) Dissolution en présence d'acide phosphorique:

Au contraire, l'addition d'acide phosphorique dès le début de l'attaque de l'antimoine précipité, élimine les causes d'erreur.

En effet, un essai témoin effectué dans ces conditions, nous donne de bons résultats:

23 mg d'antimoine métalloïdique pur sont mélangés à 200 mg de fer pulvérulent, et dissous dans un mélange sulfurique-phosphorique en présence de sulfate acide de potassium.

La précipitation ultérieure de l'antimoine par le bleu de méthylène, nous donne les résultats suivants: 21 mg,8 - 22 mg d'antimoine retrouvé.

Toutes ces conditions nous conduisent au mode opératoire suivant:

3) Mode opératoire employé dans le dosage indirect de l'antimoine contenu dans les alliages antimoine - étain.

Un gramme d'alliage en tournure, exactement pesé, est placé dans un matras de Kjeldahl de 50 cm³, chauffé au bain

de sable à 120°C environ, en présence de 20 cm³ d'acide sulfurique de densité 1,83 et de 0,50 g de sulfate acide de potassium. Après destruction totale, ce qui demande en général une heure, nous ajoutons en refroidissant, 40 à 50 cm³ d'eau distillée, puis le minimum d'acide chlorhydrique nécessaire pour dissoudre le précipité formé (soit 20 cm³ de ClH au 1/3). Nous complétons à 100 cm³, et effectuons la précipitation de l'antimoine sur 20 cm³ de la liqueur. Nous introduisons dans un bécher de 250 cm³, 20 cm³ de prise d'essai, 150 cm³ d'eau distillée et 0,10 g à 0,20 g de fer en poudre, selon la teneur de l'alliage en antimoine. Le bécher est porté à une température voisine de 50° C, et recouvert d'un verre de montre. Nous laissons le mélange au repos jusqu'à ce que tout l'antimoine ait précipité, ce qui demande au maximum 12 heures.

Le précipité, formé par le fer en excès et l'antimoine, est recueilli par centrifugation à 6.000 tours/mn pendant 20 mn. Après rejet du liquide surnageant, le culot est lavé trois fois avec 30 cm³ d'eau distillée, afin d'éliminer en totalité l'étain présent dans les eaux-mères.

Le précipité lavé, est entraîné dans un bécher de 250 cm³ grâce à quelques cm³ d'eau, puis additionné de 20 cm³ d'acide sulfurique pur, et de 15 cm³ d'acide phosphorique dilué au 1/3. Nous ajoutons 0,30 g de sulfate acide de potassium et portons directement à douce ébullition jusqu'à dissolution totale, ce qui demande 20 à 30 mn. Il se forme, de plus, un

précipité vert-jaunâtre de phosphate de fer. Le bécher est refroidi et la solution est diluée abondamment de façon à éviter toute oxydation ultérieure de ClH . Nous employons, pour ce faire, 80 à 100 cm^3 d'eau distillée, et ajoutons dans le bécher 40 à 50 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué au 1/3, en refroidissant continuellement. La dissolution du phosphate de fer s'effectue difficilement à froid; il est nécessaire de porter le mélange à 30°C en l'agitant dans le bécher. La dissolution terminée, la solution est complétée à 200 cm^3 . Une partie aliquote est alors traitée par le nitrite de sodium, puis par le bleu de méthylène, sans nouvelle addition d'acide, le milieu étant suffisamment acide pour que le complexe (antimoine-colorant) se forme correctement.

Nous dosons alors l'antimoine par titanométrie, comme il a été indiqué page 67. Les calculs sont facilement effectués, en tenant compte de la correspondance:

1 cm^3 de solution titaneuse $0,01\text{N}$ = 0,609 mg d'antimoine.

./..

- TABLEAU N° 13 -

Résultats des dosages d'antimoine effectués à partir
d'alliages.

	Antimoine	Etain
Alliage N° 0	4 pour 100	92 pour 100
Alliage N° I	8 pour 100	86 pour 100

	Résultats expérimentaux (en g pour 100 g d'alliage)	Pourcentage d'erreur trouvé.
Alliage N° 0	4,18 - 4,20	4,7
	3,85 - 4,16	0,12
	3,75 - 3,90	4,5
	4,15 - 4,28	5,25
	4,20 - 4,24	5,20
Alliage N° I	7,96 - 8,09	0,25
	8,25 - 8,35	3,75
	7,91 - -	1,15
	8,12 - 8,25	2,25

Notre erreur moyenne, rapportée à 100 g d'alliage, est
égale à:

4 % (alliage N° 0)

2 % (alliage N° I)

B) Dosage de l'antimoine dans les milieux biologiques:

I.- Injection d'une solution d'émétique à des souris, et dosage après destruction de la matière organique.

a) Dosages en l'absence d'autre substance toxique:

Nous injectons dans le péritoine de 5 souris blanches, 2 cm³ de solution d'émétique titrant 5 pour 1000, soit 3,65 mg d'antimoine par animal. Les souris meurent au bout de 45 mn à 1 heure après l'injection. Chaque animal est ensuite dépecé, puis finement découpé, et l'ensemble des organes est introduit dans un matras de Kjeldahl de 200 cm³.

Deux animaux sont détruits par le chlore naissant, les trois autres sont soumis à la destruction sulfo-nitrique selon la méthode classique.

Après élimination de l'excès de réactif oxydant, effectuée grâce à la solution de bisulfite de sodium à 37,7 g pour 100, puis entraînement à la vapeur d'eau de l'excès d'anhydride sulfureux, les liqueurs sont concentrées jusqu'à obtention d'un volume de 50 cm³, puis complétées à 100 cm³ avec une solution d'acide chlorhydrique au 1/3.

La précipitation de l'antimoine est effectuée sur 20 cm³ de prise d'essai, ce qui correspond au 1/5 des viscères totaux.

20 cm³ de prise d'essai sont additionnés de 25 cm³ de ClH, en présence de nitrite de sodium; puis nous versons 20 cm³ de solution de bleu de méthylène à 1 pour 1000. Le

dosage titonométrique est effectué dans les conditions normales.

Les résultats sont groupés dans le tableau n° I4.

- TABLEAU N° I4 -

Dosage de l'antimoine retrouvé dans des souris ayant reçu une injection d'éuétique de 10 mg; soit 3,65 mg d'antimoine.

Destruction sulfo-nitrique

<u>Souris I</u>	<u>Souris II</u>	<u>Souris III</u>
3,62	3,59	3,74
3,70	3,67	3,74

Destruction par le chlore

<u>Souris IV</u>	<u>Souris V</u>
2,17	2,30
2,30	2,02

La destruction sulfo-nitrique nous permet d'obtenir de bons résultats: l'erreur moyenne est égale, en effet, à 3,7 pour 100.

Au contraire, la destruction par le chlore naissant nous donne des chiffres trop faibles: ceci peut provenir du fait que la méthode de destruction ne permet pas une minéralisation complète du toxique; il nous semble plutôt que les oxydes de chlore qui se forment toujours, ne peuvent être éliminés en totalité sous l'influence de l'anhydride sulfureux, et gênent la précipitation ultérieure de l'antimoine en présence de colorant comme nous l'avons déjà montré.

Un autre essai, effectué en employant une solution d'urée afin de réduire les composés oxydants formés au cours de la destruction, ne nous a pas donné de meilleurs résultats, bien au contraire:

0,100 mg d'antimoine retrouvé, au lieu des 3,65 g mis en expérience.

En conclusion, l'antimoine fixé dans la matière organique peut être correctement dosé par notre méthode, à condition d'employer la méthode sulfo-nitrique pour détruire cette matière organique.

b) Dosages en présence d'arsenic:

Afin de vérifier la spécificité de notre méthode en présence de composés arsenicaux, nous avons injecté à une souris un mélange de: 2 cm³ de solution d'électrique à 5 pour 1000 et 2 cm³ de solution d'arséniate $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}_7\text{H}_2\text{O}$, à 5 pour 1000. Cette injection correspond à 3,65 mg d'antimoine et à 2,40 mg d'arsenic.

Nous avons montré, page 51, que les arsénates et les arsénites ne précipitaient pas en présence de bleu de méthylène dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres. Mais le problème est trop important en Toxicologie, pour que nous n'ayons pas fait un essai sur l'animal, suivi d'une destruction de ce dernier et d'un dosage.

La souris ainsi traitée est détruite par la méthode sulfo-nitrique et le dosage de l'antimoine, effectué par titanométrie, après précipitation en présence de bleu de méthylène,

nous donne:

3,46 - 3,61 mg de bleu de méthylène dosé, exprimé en antimoine.

Le dosage semble bien spécifique de l'antimoine, lorsque la prise d'essai contient, en plus, avant destruction, un arséniate, et le résultat est suffisamment précis.

I.- Dosages de l'antimoine dans l'urine après destruction sulfonitrique:

a) Nous ajoutons à 20 cm³ d'urine fraîchement émise et ne contenant pas d'autre toxique, 2 cm³ de solution d'émétique à 5 pour 1000, soit 3,65 mg d'antimoine. La destruction est effectuée dans un matras de Kjeldahl de 200 cm³, par la méthode sulfo-nitrique. La liqueur est complétée à 100 cm³ et la précipitation est effectuée par le bleu de méthylène sur une partie aliquote.

Les dosages nous permettent de retrouver: 3,51 - 3,58 mg d'antimoine.

b) Nous avons, dans une autre expérience, ajouté à 20 cm³ d'urine, 2 cm³ de solution d'émétique à 5 pour 1000, ce qui représente 3,65 mg d'antimoine, ainsi que 2 cm³ de solution d'arséniate disodique à 5 pour 1000, soit 2,40 mg d'arsenic. Après destruction sulfo-nitrique, et précipitation par un excès de bleu de méthylène, les résultats des dosages titano-métriques sont les suivants:

3,55 - 3,60 - 3,72 - 3,70 mg d'antimoine retrouvé.

En conclusion, notre méthode de dosage s'applique à la détermination de l'antimoine en milieu biologique, lorsque la destruction de la matière organique est effectuée par la méthode sulfo-nitrique. La méthode au chlore naissant fait apparaître des erreurs par défaut très importantes. La présence d'arséniate dans les animaux en expérience ou dans l'urine, ne gêne pas le dosage de l'antimoine.

C) Conclusion de la quatrième partie:

Nous avons cherché à appliquer la méthode de dosage de l'antimoine, que nous avons mis au point dans la troisième partie de ce travail, à la détermination de ce métalloïde dans les alliages et les milieux biologiques.

a) Dans les alliages anti-frictions.

Ceux-ci contiennent une forte proportion d'étain. Ce métal doit être éliminé en totalité, afin de permettre un dosage correct de l'antimoine.

La méthode de séparation de l'étain et de l'antimoine, basée sur l'emploi de cupferron, nous a donné de mauvais résultats, car elle nécessite l'oxydation des deux composants de l'alliage; la formation d'antimoine pentacoordiné, bien avant la précipitation de ce dernier par le bleu de méthylène, ne permet pas un dosage correct de l'antimoine, comme nous l'avions déjà montré.

Au contraire, la précipitation de l'antimoine par le fer en poudre, permet un dosage correct de ce métalloïde.

C'est pourquoi, nous dosons celui-ci, après attaque sulfurique de l'alliage, en séparant l'étain de l'antimoine grâce au fer en poudre; l'antimoine, précipité est lavé et dissous dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Le dosage ultérieur par le bleu de méthylène est alors correct.

b) Dans les milieux biologiques:

Des souris ont reçu des injections d'émétique. Après destruction sulfo-nitrique des animaux, notre méthode de dosage nous permet de retrouver l'antimoine mis en expérience, avec une bonne précision. Au contraire, la destruction par le chlore donne une erreur par défaut très importante. En présence d'arséniate, notre méthode de dosage est ~~pas~~ spécifique de l'antimoine, après destruction sulfo nitrique de la souris ou de l'urine.

- CONCLUSIONS GENERALES -
=====

I) Dans la première partie de cette thèse, nous avons exposé succinctement les différentes méthodes de dosage de l'antimoine, en étudiant plus particulièrement les techniques basées sur l'emploi de réactifs organiques. La rhodamine B, le Violet hexaméthylé se combinent au cation Sb^{5+} ; les composés colorés ainsi formés, une fois dissous dans des solvants appropriés peuvent être dosés photométriquement. Cependant, ces méthodes sont sujettes à de nombreuses causes d'erreur, car la coloration des liqueurs obtenues varie sous l'influence de la lumière et des petites quantités d'acide entraînées avec le précipité, qu'il est souvent difficile d'éliminer.

C'est pourquoi nous avons cherché à doser le colorant combiné à l'antimoine par une méthode volumétrique: la solution titaneuse est connue pour réduire rapidement de nombreux colorants. Nous avons alors étudié le dosage volumétrique basé sur la réduction de trois colorants susceptibles de précipiter l'antimoine.

2) Deuxième partie: Dosage titanométrique du Vert malachite, du Violet hexaméthylé, du Bleu de méthylène.

Nous avons défini une méthode rigoureuse de préparation et de vérification des solutions titaneuses $0,01N$. De telles solutions n'ont pas une très grande stabilité; leur pouvoir

réducteur baisse en fonction du temps. Cependant, lorsqu'elles sont conservées en milieu chlorhydrique et en atmosphère de gaz carbonique, elles sont d'un emploi commode, à condition de vérifier fréquemment leur titre.

Parmi les trois colorants étudiés, seul le bleu de méthylène se dose facilement et avec une bonne précision, en l'absence de toute substance tampon.

Les dosages du vert malachite et du violet hexaméthylé fournissent des résultats trop peu fidèles ou trop inexacts pour que ces colorants puissent être employés dans la détermination de l'antimoine.

Au contraire, le bleu de méthylène semble pouvoir être utilisé dans ce but; la méthode titanométrique permet de le doser:

- soit en cherchant simplement à apprécier la décoloration de la prise d'essai,
- soit par potentiométrie, en fixant le point final du dosage à + 280 mV, dans les conditions opératoires employées.

3) Nous avons, dans la Troisième Partie, étudié les conditions de précipitation de l'antimoine en présence de bleu de méthylène, ainsi que la composition du complexe formé, la spécificité et la sensibilité de la réaction.

a) La teneur de la prise d'essai en acide chlorhydrique, au moment où l'antimoine est mélangé au bleu de méthylène, a une influence notable sur la proportion de colorant uni à l'antimoine dans le précipité. En milieu ClH sensiblement 4ⁿ

nous trouvons le rapport

$$\frac{\text{Nombre de molécules-g de bleu de méthylène}}{\text{Nombre d'atomes-g d'antimoine}} = I$$

b) Les dosages montrent de plus que le précipité ne contient que le colorant et l'antimoine.

c) La réaction de précipitation a lieu facilement à partir du cation Sb^{3+} , ce cation étant oxydé extemporanément par le minimum de solution fraîche de nitrite de sodium.

La précipitation est plus difficile, et parfois impossible à partir de solutions de pentachlorure d'antimoine.

Nous supposons que le complexe insoluble formé, dans lequel l'antimoine est effectivement dissimulé, correspond à l'apparition d'une liaison semi-polaire entre l'antimoine et un atome appartenant au colorant :



Nous avons précisé la technique permettant la mise en pratique correcte de cette réaction, puis étudié sa spécificité.

L'étain, même en petite quantité, interfère sérieusement; il en est de même des molybdates. Le bismuth et le mercure ne gênent que lorsqu'ils sont présents sous forme de quantités notables. Les oxydants, et notamment le chlore, les oxydes de chlore, les produits nitreux, l'eau oxygénée, gênent la réaction, car ils détruisent le colorant.

La réaction est positive avec l'antimoine dès la concentration de 0,05 pour 1000, exprimée en antimoine, la percepti-

bilité limite étant voisine de 20 μ g.

d) La composition et les propriétés du complexe (antimoine-bleu de méthylène) ainsi déterminées, nous avons mis au point le dosage indirect de l'antimoine par réduction titano-métrique du colorant qui lui est combiné.

Le complexe tend à se dissocier lentement en milieu hydro-alcoolique, ou sous l'influence de dosages effectués en milieu trop peu acide. Cette hydrolyse, libérant de petites quantités de cation Sb^{5+} , gêne nos dosages, puisque ce cation est réduit, en même temps que le bleu de méthylène, par la solution titaneuse.

L'addition de fluorure de potassium, au moment du dosage, dissimule le cation Sb^{5+} à l'action réductrice des ions Ti^{3+} et permet un dosage correct de l'antimoine.

La méthode, dont nous décrivons en détail le mode opératoire, est rapide. Elle permet la détermination de poids d'antimoine compris entre 100 μ g et 7 mg, avec un écart quadratique moyen voisin de 0,077.

4) Quatrième partie:

Application de notre méthode au dosage de l'antimoine en milieu complexe:

a) Dans les alliages Antimoine-Etain:

L'étain doit être éliminé en totalité, afin de permettre un dosage correct de l'antimoine. Nous avons tenté d'employer le cupferron, afin de séparer l'étain de l'antimoine; cette

méthode ne peut être utilisée, car la précipitation ultérieure de l'antimoine par le bleu de méthylène, est fortement gênée.

Au contraire, la précipitation de l'antimoine, grâce au fer en poudre, suivie de la redissolution de ce métalloïde dans un mélange d'acide sulfurique et phosphorique, permet un dosage correct de cet élément par titanométrie.

b) Dans les milieux biologiques:

Des souris blanches, ayant reçu une injection d'émétique, sont détruites par la méthode sulfo-nitrique. Notre méthode de dosage permet de retrouver l'antimoine mis en expérience avec une bonne précision. La destruction par le chlore naissant cause une erreur par défaut parfois très importante.

La méthode titanométrique, appliquée au résidu de destruction de souris ayant reçu une injection de mélange d'arséniate de sodium et d'émétique, ainsi qu'à l'urine préalablement détruite et contenant le même mélange, s'est révélée spécifique de l'antimoine, dans ces conditions.

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -
=====

- 1) BEVILLARD (P.) : Interactions de certaines fonctions et de quelques métaux, C.R. Acad. Sci., 1953, 236, p.217.
- 2) BEVILLARD (P.) : Réactifs de l'antimoine, C.R. Acad.Sci., 1954, 238, p.2087.
- 3) BODFORSS (S.), AHRLAND (S.) et RUNE CIGEN: Salzbildung und Hydrolyse von Malachitgrün, Z.physik. Chem., 1954, 203, p.73.
- 4) BRASTED (R.C.) : Comprehensive inorganic Chemistry, vol. III, pp.36 et 212; Van Nostrand, New-York, 1954.
- 5) BRAUER (G.) et SCHNELL (W.D.): Beiträge zur Chemie der Halogenoantimonate, Z. anorg. allgem. Chem., 1956, 287, pp.87-94.
- 6) BRIGNON (J.J.) : Thèse Pharmacie, Nancy, 1952, *et Bull. Soc. de Science de Nancy, 1955, 14, 1.*
- 7) BRINTZINGER (H.) et RODIS (F.): Eine potentiometrische Methode zur Trennung von Zinn und Antimon, Z. anorg. allgem. Chem., 1927, 166, p.53.
- 8) CAILLE (E.) et VIEL (E.): Sur un nouveau réactif des alcaloïdes et la préparation des iodostibinates de ces corps à l'état cristallisé. C.R. Acad. Sci., 1923, 176, pp.1156 et 1759.
- 9) CHARLOT (G.) et BEZIER (D.): Analyse Quantitative minérale, Masson, Paris, 1955.
- 10) CODEX MEDICAMENTARIUS GALLICUS, VII^e Edition, 1949, pp.II2-II4.
- 11) COPPINS (W.C.) et PRICE (J.W.): The photometric determination of antimony in tin and tin-lead solder with rhodamine B, Metallurgia G.B., 1956, 53, p.183/4.
- 12) DAS (R.) et PANI (S.): Complexe Trichloromonopyridine- Sb. J. indian Chem. Soc., 1956, 33, n° 7, p.538. (Bul.Sign. 1957, 18 - 12720).

- I3) DELABY (R.) et GAUTIER (J.A.): Analyse Qualitative minérale à l'aide de stilliréactions, Masson, Paris, 1940.
- I4) DETMAR (D.A.) et VAN DER VELDE (W.): A new method for the determination of antimony in lead and tin base alloys, Anal. Chim. Acta, 1956, 15, p. 173.
- I5) DUQUENOIS (F.): C.R. Acad. Sci., 1933, 197, p.339.
- I6) EEGRIWE (E.): Über einen empfindlichen Farbnachweis für Antimon und Wolfram, Ztg. anal. Chem., 1927, 70, 400.
- I7) ERDEY (L.) et BUZAS (I.): Redox titrationen mit Luminescenzindikatoren. Bestimmungen mit Natriumhypobromit-Lösung, Acta. Chim. Sci. Hungar., 1955, 6, pp.93-114 (in Bul. Sign. 1956, 17-20741).
- I8) EVENSON (O.L.) et Mc CUTCHEN (D.T.): Use of buffers in the determination of color by means of titanium trichloride, Ind. Eng. Chem., 1928, 20, pp. 860-862.
- I9) EVENSON (O.L.) et NAGEL (R.H.): Direct Electrometric titration of certain coal-tar food-dyes, Ind. Eng. Chem. 1932, 4, p.151.
- 20) FAUCHON (L.) et VIGNOLI (L.): J. Pharm. Chim. 1937, 25, p.337.
- 21) FEIGL (L.): Chemistry of specific, selective reactions, Acad. Press, New-York, 1949.
- 22) FIGGIS (B.) et GIBSON (N.A.): The detection and estimation of micro-quantities of antimony. Anal. Chim. Acta, 1952, 7, p.513.
- 23) GENEVOIS (L.): Microanalyse organique quantitative par titanométrie directe et indirecte, Chim. anal. F., 1947, 29, pp.53 et seq.
- 24) GIBBONS (D.): Analysis for industry, Industr. Chem., G.B. 1954, 30, pp.183-185.
- 25) GOTO (H.) et KAKITA (Y.): Nouveau dosage colorimétrique de Sb avec du violet de méthyle. J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect., 1952, 73, pp. 339-342 (Bul. Sign. 1953, 14- 9578).

- 26) GOTO (H.) et KAKITA (Y.): Das photometrische Bestimmungsverfahren von Antimon mit Methyl Violet.
Z. Anal. Chem. 1953, 139, p.220.
- 27) HAMLIN (A.G.): A rapid method for the volumetric determination of antimony, copper, or iron in textile materia.
J. Textile Inst., 1955, 46, pp. 247-253.
- 28) HEIN (F.): Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel Verlag, Zurich 1950.
- 29) ISHUTCHENKO (E.I.) et ELISCEVA (V.M.): Sur le dosage colorimétrique du violet de méthyle, Zavodskaya Lab. 1955, 21, p.791 (in Anal. Chem., 1957, 29, p.674).
- 30) ISSA (I.M.) et EL SHERIF (I.M.): Oxydation par KNO_3 en milieu alcalin, avec emploi de Ti^{+} pour titrage en retour, Anal. Chim. Acta, 1956, 5, p.4.
- 31) JEAN (H.) : Sur la détermination de quelques éléments d'alliage dans les métaux cuivreux.
Chimie Analytique 1949, 31, p.271.
- 32) JEAN (H.) : Dosage colorimétrique de Sb dans les zinc, aluminiums et leurs alliages.
Anal. Chim. Acta, 1952, 7, p.462.
- 33) JEAN (H.) : Dosage colorimétrique de Sb au violet de méthyle.
Anal. Chim. Acta, 1954, 11, p.82.
- 34) JOHNSON (E.A.) et NEWMAN (E.J.) : The determination of quinquevalent antimony after reduction by iodine and red phosphorus.
Anal. G.B., 1955, 80, pp.631-632.
- 35) KNECHT (E.) et HIBBERT (E.): Ber., 1905, 38, p.3318.
- 36) KNECHT (E.) et HIBBERT (E.): New reduction Methods in volumetric Analysis, Longmans, Green, 2^o ed.
London, 1925.
- 37) LAMOND (J.J.): Standardization of Titanous chloride and sulfate solutions.
Anal. Chim. Acta, 1953, 8, p.217.
- 38) LEONTOVITCH (N.): Dosage colorimétrique de traces d'antimoine dans les aciers.
Chim. Anal. Fr., 1956, 38, p.284.

- 39) LIEVIN (M.) : Thèse de Pharmacie, Paris, 1940.
- 40) LINGANE (J.J.), AUERBACH (C.) : Reductometric titration of antimony, copper and tin with chromous ion. Anal. Chem., 1951, 23, p.986.
- 41) LOISELEUR (J.) : Techniques de Laboratoire, Masson, Paris, 1954.
- 42) MALAPRADE et RETTAY (Mme) : Composés céruléo-tungstiques, indicateurs redox pour la titanométrie, Bul. Soc. Ch., 1955, p.611.
- 43) MALMSTAD (H.V.) et ROBERTS (C.B.) : Automatic, spectrophotometric titration with coulometrically generated titanous ion. Determination of vanadium in titanium tetrachloride. Anal. Chem. U.S.A., 1955, 27, p.741.
- 44) MEUSEN (A.) et MÖGLING (H.) : Zur Kenntnis von SbCl_5 , HSbCl_5 und HSbF_6 , Z. anorg. allgem. Chem., 1956, 285, p.262.
- 45) NEU (R.) et HAGEDORN (F.) : Réactions colorées de certains corps colorés avec Cl_3Sb . Naturwiss., 1953, 40, p.411.
- 46) NEUMANN (H.H.) : Antimony (V) species in hydrochloric acid solutions. J. Amer. Chim. Soc., 1954, 76, p.2611.
- 47) NIELSH (W.), BÖLTZ (G.) : Zur Extraktion und photometrischen Bestimmung des Antimons mit Rhodamin B, Z. Anal. Chem. 1954, 143, p.264.
- 48) NIELSH (W.) et BÖLTZ (G.) : Eine neue photometrische Antimonbestimmung mit Bromwasserstoffsäure, Microchim-Acta, 1954, p.313.
- 49) ONISHI (H.) et SANDELL (E.B.) : Photometric determination of antimony with rhodamin B, after sulfide precipitation. Anal. Chim. Acta, 1954, II, p.444.
- 50) PARSONS (J.S.) et SEAMAN (W.) : Coulometric Titration of dyes with externally generated titanous ion. Anal. Chem. 1955, 27, p.210-212.
- 51) PASCAL (P.) : Traité de Chimie minérale, Tome IV et Tome V, Masson Paris, 1933.

- 52) PASSANAIAK (R.K.) et IANI (S.): Sur le composé. Hydroxy-8-quinoléate de dichloro-antimoine.
J. indian. Chem. Soc., 1956, 33, p.537.
(Bul. Sign. 1957, 18, 12719)
- 53) PASTHORY (I.): Titration des colorants azoïques par Cl_3Ti
Magyar. Kem. Lapja., 1950, 5, p.156.
- 54) SANDELL (E.B.): Colorimetric determination of traces of metals. Interscience Publ., New-Yor= London, 1950.
- 55) SANDELL (E.B.) et RAMETTE (R.W.): Rationale of the rhodamine B method for antimony.
Anal. Chim. Acta, 1955, 13, p.455.
- 56) TAKANOBU SHIOKAWA: Microdétermination de W par le photomètre de Pulfrich.
J. Chem. Soc. Japan, 1946, 67, p.53.
- 57) TOUGARINOFF (B.): Les réactifs organiques dans l'analyse qualitative minérale. Louvain, Paris, 1930.
- 58) TREADWELL (F.P.): Manuel de Chimie Analytique, Tome II, Analyse quantitative Dunod, Paris, 1934.
- 59) TROST (W.R.): Addition compounds of the molecular halides. Canad. J. Chem., 1954, 32, pp.356-361.
- 60) VENKATES WARLU (C.), SANKAR DAS (M.) et ASHAVALI (V.T.): Etude sur les complexes de l'acide gallique avec les métaux et leurs applications analytiques.
Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A., 1954, 40, p.260; (in Bul. Sign. 1955, 16-39191).
- 61) VIVARIO (R.) et VAGENNAR (M.): Phar. Weekland 1917, 54, p.157.
- 62) WARD (F.N.) et LAKIN (H.W.): Determination of traces of antimony in soils and rocks.
Anal. Chem., U.S.A., 1954, 26, p.1168.
- 63) WELEHER (F.J.): Organic Analytical Reagents, Van Nostrand, New-York, 1948.
- 64) ZHDANOV (A.K.) et SARKAZOV (M.A.): Equilibres dans le système eau-alcool éthylique- FNH_4 , Kh. Fiz. Khom. S.S.S.R., 1955, 29, p.602-606, n°4 (in Bul. Sign. 1956, 17, 7932).

- UNIVERSITE DE NANCY -

FACULTE DE PHARMACIE.

T H E S E

présentée par Claude VEILLERETTE

Né le 8 Juillet 1931 à N A N C Y

Nationalité Française,

et portant le titre: Sur le dosage titanométrique de
l'Antimoine combiné au Bleu de Méthylène.

Vu,

NANCY, le 24 Mai 1957.

Pour le Président de Thèse

A. MEUNIER.

Vu et approuvé :

NANCY, le 24 Mai 1957.

Le Doyen de la Faculté,

Pour le Doyen,

L'Assesseur :

A. MEUNIER.

Vu et permis d'imprimer,

NANCY, le 27 Mai 1957,

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

G. M A Y E R .

